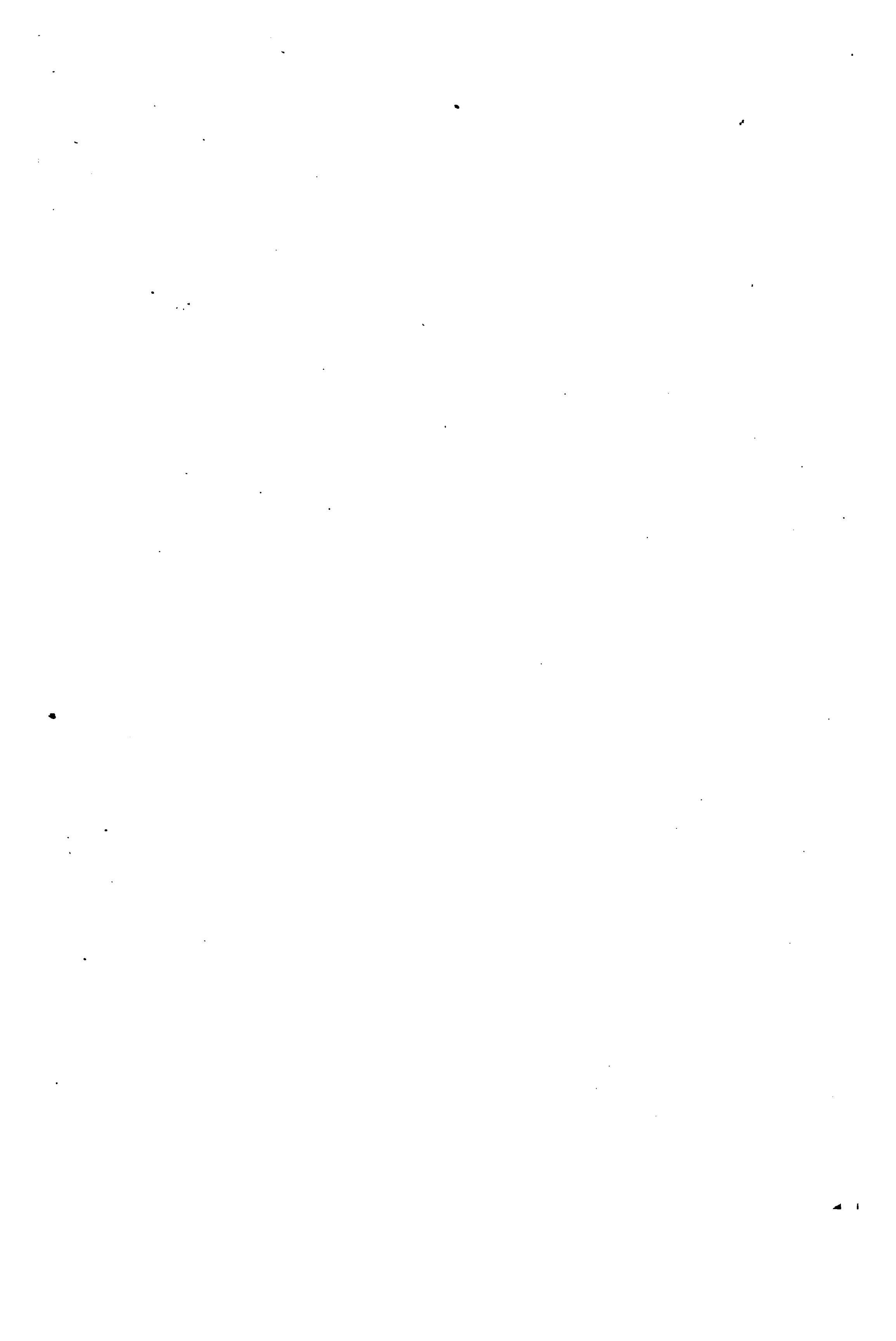

SIGILLVM ACADEMIAE HARVARDIANAE IN NOV ANG
CHRISTO ET ECCLESIAE
VE RI TAS



DIE CONTINUITÄT

DES

GASFÖRMIGEN UND FLÜSSIGEN ZUSTANDES

VON

PROF. DR. J. D. VAN DER WAALS.

---

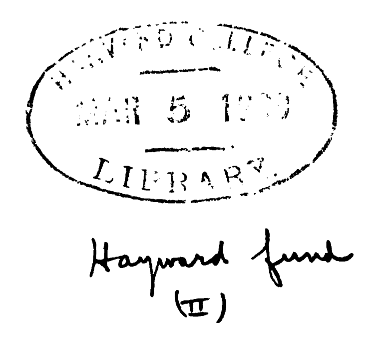
2. THEIL.

BINÄRE GEMISCHE.

MIT 23 FIGUREN IM TEXT.



LEIPZIG,
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
1900.



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Nachschrift.

Diese Untersuchungen über binäre Gemenge — dieses wird sich aus dem Inhalt ergeben — sind weder theoretisch, noch experimentell zu einem Abschluss gekommen.

Während der Monate, in denen das Manuscript eines Uebersetzers harrte, hat denn auch Vieles hinzugefügt, und selbstverständlich auch Vieles modificirt werden müssen. Dadurch wurde die Aufgabe des Uebersetzers gewiss sehr erschwert. Herrn J. J. van Laar, Privatdocent an der Universität Amsterdam, welcher diese Uebersetzung mit Liebe und Gewissenhaftigkeit zu Ende geführt hat, bin ich denn auch zu doppeltem Danke verpflichtet.

Juli 1900.

v. d. W.



Inhaltsübersicht.

An Prof. Dr. H. Kamerlingh Onnes.

In diesem zweiten Theil der „Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes", in welchem die Theorie eines Gemisches zweier Stoffe ausgearbeitet wird, habe ich oft Anlass gefunden, die Arbeit Ihrer und meiner Schüler zu erörtern.

Jedem, welcher genau weiss, in wie hohem Maasse die Arbeit Ihrer Schüler auch Ihre Arbeit ist, wäre die Erwähnung Ihres Namens für die Anerkennung des Antheils, welcher Ihnen in den von dieser Theorie veranlassten Untersuchungen gebührt, nicht nothwendig.

Aber das ist vielleicht nicht allgemein bekannt. Und darum erachte ich es als eine Pflicht der Rechtfertigkeit, und zugleich die Befriedigung eines Dranges der freundschaftlichen Gefühle, welche mich mit Ihnen verbinden, mit dieser Widmung auszusprechen, dass die glückliche Zusammenwirkung zwischen Theorie und Experiment, von der die nachfolgenden Seiten ein Zeugniss sind, in erster und vorzüglichster Stelle Ihnen zu verdanken ist.

Schon die Publication der kurzen Skizze der „Théorie Moléculaire" in 1889 ist Ihrem Andrange zufolge geschehen. Und bis auf heute stellen Sie die reichen Gaben Ihres Talentes ungeschwächt Untersuchungen zur Verfügung, von welchen die Resultate auch der Theorie zu Gute kommen.

Juli 1900

J. D. van der Waals.

Erstes Kapitel.

Moleculartheorie eines Körpers, der aus zwei verschiedenen Stoffen besteht.

In der Sitzung vom 23. Februar 1889 habe ich der Akademie der Wissenschaften zu Amsterdam eine Moleculartheorie eines Gemenges zweier Stoffe mitgetheilt und dabei einige Ergebnisse dargelegt, zu welchen sie mich geführt hatte. Da sie ein sehr weites Feld umfasst und meine Untersuchungen über einige besondere Punkte noch nicht beendigt sind, so kann noch einige Zeit vergehen, bevor ich in der Lage sein werde, den Gegenstand in vollständiger Weise zu behandeln. Auf das Ansuchen der Redaktion des Archives Néerlandaises beabsichtige ich, hier die Grundlinien der Theorie zu ziehen und einige Folgerungen aus derselben zu entwickeln.

Um den Zustand eines einheitlichen Stoffes vollständig zu bestimmen, verlangt die Moleculartheorie die Kenntniss folgender Grössen:

1. Des Druckes, welchen eine gegebene Menge des Stoffes bei gegebenem Volum und gegebener Temperatur auf die Gefässwände ausübt, wenn sich der Stoff in homogener Phase darin befindet.

2. Der Phasen, welche koexistiren können, sowie der Bedingungen, welche den stabilen oder labilen Zustand der homogenen Phasen bestimmen, und welche sich denen für die Koexistenz verschiedener Phasen anschliessen.

Die erste dieser Grössen wird mit Hilfe von Betrachtungen erhalten, welche auf die Eigenschaften der Molekeln, nämlich ihre Bewegung, Dimensionen und wechselseitige Anziehung zurückgehen. Die in zweiter Stelle genannten Grössen werden im Gegensatz dazu aus Betrachtungen der mechanischen Wärme-

theorie abgeleitet. Man hat zwar auch aus der kinetischen Theorie die Bedingung ableiten können, welche bei der Koexistenz des flüssigen und gasförmigen Zustandes eines Stoffes erfüllt sein muss, aber diese Ableitung zeigt nicht den Charakter der Evidenz und Allgemeinheit, welcher der thermodynamischen Betrachtung zukommt.

Die Moleculartheorie einer Mischung zweier Flüssigkeiten verlangt gleichfalls die Kenntniss des Druckes in jeder homogenen Phase, bei irgend einer Temperatur, und für jedes gegebene Verhältniss beider Stoffe. Aber hier ist noch mehr als bei einem einfachen Körper nöthig, zwischen den stabilen und labilen Phasen unterscheiden zu können, und diejenigen zu bestimmen, welche zu gleicher Zeit in demselben Raume bestehen können.

Die erste dieser Beziehungen wird sich wiederum aus den Moleculareigenschaften, der Bewegung, den Dimensionen und der Anziehung, ableiten lassen. Bei derselben hat man indessen diesmal nicht nur die gegenseitige Anziehung der Molekeln desselben Stoffes, sondern auch die der Molekeln der verschiedenen Stoffe in Betracht zu ziehen. Die zweite Beziehung wird wiederum der mechanischen Wärmetheorie zu entnehmen sein.

§ 1. Beziehungen zwischen p, v, T und x. Nehmen wir für einen einheitlichen Körper die Formel an:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}, \qquad (1)^{1)}$$

so können wir auf eine ähnliche Beziehung für ein binäres Gemenge von unveränderlicher Zusammensetzung schliessen. Nur die Constanten a und b, deren erste von der Anziehung, und deren zweite von der Ausdehnung der Molekeln herrührt, müssen durch andere, a_x und b_x, ersetzt werden, welche nach den Eigenschaften der gemengten Stoffe und nach dem Verhältniss, in welchem sie gemengt sind, veränderlich sein werden.

Es seien M_1 und M_2 zwei Zahlen, welche den Moleculargewichten beider Stoffe proportional sind. Bezeichnet man mit $M_1(1 - x)$ und $M_2 x$ die Mengen derselben in Kilogrammen, welche das Gemenge bilden, was darauf hinauskommt, dass

---

[1]) Siehe Theil 1.

für jeden Wert von x die Zahl der Molekeln, welche das Gemenge bilden, dieselbe bleibt, so ergiebt sich:

$$a_x = a_1 (1 - x)^2 + 2\, a_{1 \cdot 2}\, x (1 - x) + a_2 x^2.$$

In dieser Formel ist a_1 die moleculare Anziehungsconstante des ersten, a_2 die des zweiten Stoffes, $a_{1 \cdot 2}$ die der gegenseitigen Anziehung beider Stoffe. Die Constanten a_1 und a_2 haben für die Stoffe, auf welche sie sich beziehen, dieselbe Bedeutung, wie die Constanten a der Formel (1), welche ich für die Theorie der einfachen Stoffe angegeben habe.

Für b_x könnte man einfach setzen:

$$b_x = b_1 (1 - x) + b_2\, x,$$

wo b_1 und b_2 die respectiven Werte von b (Formel 1) der beiden Stoffe sind. Indessen führt die Theorie auf einen verwickelteren Ausdruck von b_x und erfordert auch hier die Einführung einer neuen Constanten $b_{1 \cdot 2}$.[1])

Nimmt man den Werth an, welchen Herr Lorentz gegeben hat, und welcher einfacher ist, als der von mir selbst gefundene, nämlich

$$b_x = b_1 (1 - x)^2 + 2\, b_{1 \cdot 2}\, x (1 - x) + b_2\, x^2,$$

so wird die Formel (1) für ein Gemenge zweier Stoffe:

$$\left[p + p_0 \frac{M_1^2 v_{1 \cdot 0}^2}{v^2} \left[a_1 (1 - x)^2 + 2\, a_{1 \cdot 2}\, x (1 - x) + a_2\, x^2\right]\right] \times$$
$$\times \left[v - M_1 v_{1 \cdot 0} \left(b_1 (1 - x)^2 + 2\, b_{1 \cdot 2}\, x (1 - x) + b_2\, x^2\right)\right] =$$
$$= \left[M_1 R_1 (1 - x) + M_2 R_2\, x\right] (1 + \alpha\, t).$$

In dieser Formel ist mit $v_{1 \cdot 0}$ das Volum eines Kilogramms des ersten Stoffes unter dem Druck p_0 und bei der Temperatur 0^0 C. bezeichnet. Setzt man $p_0 = 1$ und nimmt man als Druckeinheit die Atmosphäre, setzt man weiter das Produkt $M_1 v_{1 \cdot 0}$ der Volumeinheit gleich und ersetzt die beiden gleichen Produkte $M_1 R_1$ und $M_2 R_2$ durch $\frac{MR}{\alpha}$ so kann man schreiben:

$$p = \frac{M R T}{v - [b_1 (1 - x)^2 + 2\, b_{1 \cdot 2}\, x (1 - x) + b_2\, x^2]} -$$
$$- \frac{a_1 (1 - x)^2 + 2\, a_{1 \cdot 2}\, x (1 - x) + a_2\, x^2}{v^2}.$$

§ 2. **Regeln für die Koexistenz verschiedener Phasen.** Bei einem einheitlichen Stoffe gestattet die Funktion

[1]) Vgl. H. A. Lorentz, Wied. Ann. 12, p. 134. 1881.

$p = f(v, T)$ unmittelbar zu erkennen, ob eine gegebene Phase stabil oder labil ist, und ob zwei Phasen koexistiren können. Denn eine Phase ist stabil, wenn $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$ negativ ist, und umgekehrt; andererseits ist die Bedingung der Koexistenz zweier Phasen durch die bekannte Regel gegeben, welche die Art angiebt, in welcher die der Volumaxe parallele Gerade die Isotherme schneiden muss, um den Druck und die Volume zu bezeichnen, bei welchen der flüssige und gasförmige Antheil gleichzeitig vorhanden sein können. Doch können diese Regeln nicht auf Gemenge angewendet werden. Man kann hier die Frage auf eine andere Weise lösen, indem man sich des thermodynamischen Potentials bedient. Bezeichnet man dies mit μ, so hat man

$$d\mu = v\,dp - \eta\,dt,$$

wo η die Entropie ist. Wird die Temperatur als konstant angenommen, so lässt sich die Beziehung zwischen μ und p leicht durch eine graphische Construktion darstellen. Der allgemeine Gang der Curve ist, wenigstens für Temperaturen unterhalb der kritischen, in der Fig. 1 angegeben.

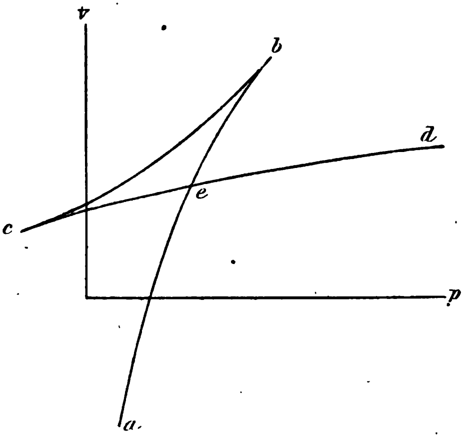


Fig. 1.

Der Zweig $a\,b$ stellt die gasförmigen Phasen dar. Er endet in einem Umkehrpunkt b, der dem Punkt entspricht, wo die Isotherme ein Maximum des Druckes hat. Von diesem Punkt ab nimmt der Druck längs der Isotherme bis zu einem Minimum ab, und die Phase, welche demselben entspricht, ist in der Curve $\mu = f(p)$ durch den zweiten Umkehrpunkt c gegeben. Die zwischen b und c gelegenen Punkte stellen labile Zustände dar; auf denselben ist

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$$

positiv, d. h. zwischen b und c ist die Curve oberhalb der Tangente belegen. Der Theil cd stellt die flüssigen Zustände dar. Bei dem Doppelpunkt e entsprechen zwei gleiche Werthe von μ einem gleichen Werth von p, und dieser Punkt bezeichnet somit die koexistirenden Phasen.

In dem Maasse, als die Temperatur sich erhöht, nähern sich die Umkehrpunkte; bei der kritischen Temperatur fallen sie zusammen.

Bei dieser und bei höheren Temperaturen hat die Curve eine stetige Krümmung.

Diese Construktion kann auf den Fall zweier gemengter Stoffe ausgedehnt werden. Indessen kann man sie auch auf eine andere Weise behandeln, welche ich vorziehen zu müssen glaube. Die Funktion

$$\psi = \varepsilon - T\eta,$$

d. h. die freie Energie, besitzt die Eigenschaft, dass sie bei constanter Temperatur, und als veränderlich mit v betrachtet, durch die beiden Berührungspunkte einer Doppeltangente zwei Phasen, welche koexistiren können, bezeichnet. Da man hat

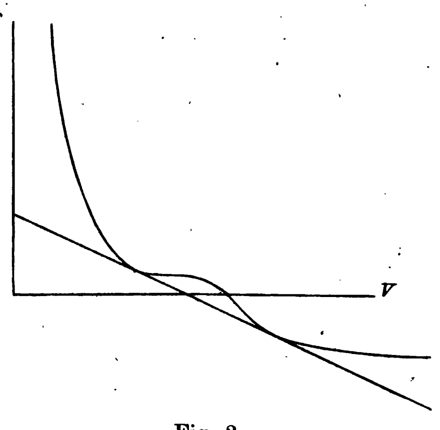


Fig. 2.

$$d\psi = -p\,dv,$$

so giebt sie für $v = \infty$ eine Asymptote parallel der Volumaxe. Sowie die Curve ihre convexe Seite gegen die Axe wendet, giebt sie stabile Phasen. Die Fig. 2 stellt annähernd den Gang der Curve dar, wenigstens für Temperaturen unterhalb der kritischen. Zwischen den Punkten, welche eine gemeinsame Tangente besitzen, liegen zwei Inflexionspunkte; der zwischen denselben enthaltene Theil der Curve stellt die labilen Phasen dar. Der zwischen dem Durchschnitt mit der Tangente und dem Anfangspunkte enthaltene Theil der ψ-Axe hat den Werth

$$\psi - v\left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_T,$$

und ist somit gleich dem thermodynamischen Potential. Bei der kritischen Temperatur fallen beide Inflexionspunkte zusammen, und die Curve wendet dann überall ihre Convexität nach unten.

§ 3. Da man somit bei gegebener Temperatur $d\psi = -p\,dv$ hat, so braucht man nur p als Funktion von v zu kennen, um die Curve ψ zu bestimmen. Nun wollen wir uns drei Axen vorstellen, die der v, der x und der ψ. Construirt man für alle Werthe von v und für alle von x, die zwischen 0 und 1 liegen, die Werthe von ψ, so erhält man eine Fläche, welche für ein Gemenge zweier Stoffe dieselbe Rolle spielt, wie die Curve ψ für einen einzelnen. An Stelle einer Tangente an zwei Punkten der Curve erhält man hier eine tangirende Ebene, welche zwei Berührungspunkte mit der Fläche hat. Dies wird durch eine allgemeine Regel bewiesen, welche die Bedingungen der Koexistenz angiebt, und welche ich der Akademie zu Amsterdam in der Junisitzung 1888 mitgetheilt habe, nämlich: in einem gegebenen Raume ordnet sich der Stoff in solcher Weise an, dass die gesammte freie Energie ein Minimum ist. Ist dk ein Volumelement, ϱ die Dichte und ψ' die freie Energie der Gewichtseinheit für die Phase, welche in einem Volumelement vorhanden ist, so muss das Integral $\int \varrho\,\psi'\,dk$ ein Minimum sein. Man kann sich auch des Integrals

$$\int \frac{\psi}{v}\,dk$$

bedienen, wo ψ die freie Energie einer bestimmten Menge bedeutet, welche sich in dieser Phase befindet, und v das Volum dieser Menge. In dem Falle, welcher uns beschäftigt, ist diese Menge $M_1(1-x) + M_2 x$. Um die Bedingungen zu finden, welche das Integral zu einem Minimum machen, und in Rücksicht darauf, dass erstens der vom Gemenge eingenommene Raum einen gegebenen Werth hat und zweitens

$$\int \frac{M_1(1-x)}{v}\,dk \quad \text{und} \quad \int \frac{M_2 x}{v}\,dk$$

gleichfalls unveränderlich sind, mus man setzen

$$\delta \int \frac{\psi - \mu_1 M_1(1-x) - \mu_2 M_2 x}{v}\,dk = 0,$$

wo μ_1 und μ_2 zwei Constanten sind.

Es folgt daraus, dass

$$\left(\frac{\partial \frac{\psi - \mu_1 M_1 (1-x) - \mu_2 M_2 x}{v}}{\partial v}\right)_x = 0$$

und

$$\left(\frac{\partial \frac{\psi - \mu_1 M_1 (1-x) - \mu_2 M_2 x}{v}}{\partial x}\right)_v = 0,$$

oder

$$\frac{\psi - \mu_1 M_1 (1-x) - \mu_2 M_2 x}{v} = \text{const.},$$

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_v = \mu_2 M_2 - \mu_1 M_1,$$

$$\frac{1}{v}\left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_x - \frac{\psi - \mu_1 M_1 (1-x) - \mu_2 M_2 x}{v^2} = 0,$$

was mit Rücksicht auf die vorige Gleichung ergiebt:

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_x = \text{const.}$$

Diese letzte Constante muss gleich $-p$ sein.

Somit: „Die verschiedenen Phasen, welche in dem gegebenen Raume vorhanden sein können, müssen so beschaffen sein, dass die Werthe

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_x, \quad \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_v \quad \text{und} \quad \psi - v\left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_x - x\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_v$$

gleich werden."

Mit anderen Worten: die verschiedenen gleichzeitig möglichen Phasen, für welche die Werthe von ψ durch die Fläche ψ gegeben sind, entsprechen Punkten, welche die gleiche Berührungsebene haben. Die Richtung derselben ist gegeben durch

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_x = -p$$

und

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_v = \mu_2 M_2 - \mu_1 M_1;$$

die Entfernung ihres Durchschnittes mit der ψ-Axe vom Anfangspunkt hat den Werth $\mu_1 M_1$. Die Grössen μ_1 und μ_2 sind dieselben, welche Herr Gibbs die Potentiale der zusammensetzenden Stoffe genannt hat. Wir könnten $\mu_1 M_1$ und $\mu_2 M_2$ die molecularen Potentiale nennen. Daraus, dass $\mu_1 M_1$ der von der Berührungsebene abgeschnittene Theil der ψ-Axe ist, erkennt

man leicht, dass $\mu_2 M_2$ der abgeschnittene Theil einer Parallelen zur ψ-Axe ist, für welche $x = 1$ und $v = 0$ ist.

Damit das Integral ein Minimum sei, ist erforderlich, dass $\delta^2 \int$ stets positiv sei. Diese Bedingung führt zur Gleichung

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} \delta v^2 + 2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v} \cdot \delta x \delta v + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \delta x^2 > 0,$$

welche zeigt, dass eine Phase nur existiren kann, wenn man gleichzeitig hat

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} > 0, \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} > 0, \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}\right)^2 > 0.$$

Es folgt daraus, dass für die Punkte, welche auf der Fläche ψ den möglichen Phasen entsprechen, die Fläche von unten gesehen, nach allen Richtungen convex sein muss. Es hängt von den Mengen der Stoffe, welche in einem gegebenen Raume gemischt vorhanden sind, ab, ob die Phase nothwendig homogen ist, oder ob mehrfache Phasen möglich sind. Die Zahl der koexistirenden Phasen hängt von der Zahl der Punkte ab, für welche die tangirenden Ebenen zusammenfallen können.

§ 4. Da man für einen constanten Werth von x erhält $d\psi = -p\,dv$, so wird die Gleichung der Fläche ψ:

$$\psi = -\int p\,dv + \varphi(x),$$

oder

$$\psi = -MRT \log(v - b_x) - \frac{a_x}{v} + \varphi(x).$$

Die Funktion $\varphi(x)$, welche mit der Zunahme der Entropie durch die Mischung der beiden Stoffe im Zusammenhange steht, kann gefunden werden, wenn man den letzten Werth von ψ mit dem vergleicht, welchen $\varepsilon - T\eta$ annimmt, wenn sich die Mischung der beiden Stoffe in einem sehr grossen Raume verbreitet hat. Ist die Dichte nämlich sehr gering, so ist $\varepsilon = C$ und

$$T\eta = M_1(1-x) R_1 T \log \frac{v}{M_1(1-x)} + M_2 x R_2 T \log \frac{v}{M_2 x},$$

indem man einen Fehler E vernachlässigt, welcher bei unendlich geringer Dichte verschwindet. Setzt man beide Werthe von ψ gleich, so folgt:

$$\begin{aligned} -MRT \log \frac{v - b_x}{v} - \frac{a_x}{v} + \varphi(x) = C + MRT[x \log x + \\ + (1-x)\log(1-x)] + MRT(1-x)\log M_1 + \\ + MRTx \log M_2 + E. \end{aligned}$$

Für $v = \infty$ wird $E = 0$ oder

$$\varphi(x) = MRT[x \log x + (1-x)\log(1-x)] + C_1 + C_2 x.$$

Die Schlussfolgerungen, welche wir aus dieser Gleichung ziehen werden, bleiben dieselben, wenn wir zu $\varphi(x)$ und demgemäss auch zu ψ eine lineare Funktion von x hinzufügen. Da ψ eine Energie darstellt, so kann die Constante C_1 unbestimmt bleiben: man kann sie, ebenso wie C_2, gleich Null setzen, was die Werthe von

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \text{ und } \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}$$

nicht ändert. Nur der Werth von

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_v = \mu_2 M_2 - \mu_1 M_1$$

könnte dadurch um eine Constante vermehrt oder vermindert werden. Somit kann der absolute Werth dieses Differentialquotienten uns nicht zu Schlüssen dienen. Andererseits werden die Gleichheit, welche der Werth dieses Koeffizienten in zwei verschiedenen Phasen annehmen kann, und die daraus fliessenden Betrachtungen nicht durch den Zusatz einer linearen Funktion von x zu $\varphi(x)$ beeinflusst werden. Wir können somit setzen:

$$\psi = -MRT\log(v - b_x) - \frac{a_x}{v} + MRT[x\log x + \\ + (1-x)\log(1-x)].$$

§ 5. Die Form der Oberfläche, welche je nach den Werthen von a_1, b_1, a_2, b_2, $a_{1\cdot 2}$, $b_{1\cdot 2}$ und T sehr verschieden ausfällt, wenn die gemischten Stoffe sehr dicht sind, wird für grosse Volume fast unabhängig von diesen Constanten. Da man hat:

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_x = -\left\{\frac{MRT}{v - b_x} - \frac{a_x}{v^2}\right\},$$

so werden grosse Werthe von v, bei welchen man b_x und a_x vernachlässigen kann, für alle Punkte eines und desselben Durchschnittes senkrecht zur v-Axe gleiche Drucke ergeben. In diesen Durchschnitten ist die Richtung der Tangente durch $\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_v$ gegeben. Da nun

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_v = \frac{M R T \frac{\partial b_x}{\partial x}}{v - b_x} - \frac{\frac{\partial a_x}{\partial x}}{v} + M R T \log \frac{x}{1-x},$$

so kann man einfach setzen

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_v = M R T \log \frac{x}{1-x}.$$

Für $x = 0$ hat man

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_v = -\infty;$$

für $x = 1$ kommt

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_v = +\infty.$$

Die Curve steigt also senkrecht herab, und endet mit einer senkrechten Erhebung, was übrigens für alle Schnitte stattfindet, welche senkrecht zur v-Axe liegen. Da man für grosse Volume hat

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{M R T}{x(1-x)},$$

so wird die Curve allerorten oberhalb der Tangente liegen. Der kleinste Werth der Ordination entspricht $x = \frac{1}{2}$, und die letzte Ordinate hat denselben Werth, wie die erste. Der Werth von $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = -\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_x$ ist positiv, ebenso wie der von $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}$, und da man hat $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v} = 0$, so ist die ganze Fläche in dem Gebiet der grossen Volume oberhalb der Berührungsebene gelegen und stellt somit stabile Phasen dar. Ist die Temperatur niedriger als die kritische Temperatur jedes einzelnen Stoffes, so hat die Curve in den Ebenen $x = 0$ und $x = 1$ die in Fig. 2 angegebene Gestalt, und man kann an sie eine Doppeltangente legen.

Selbst in dem Falle, dass $\frac{a_x}{b_x}$ einen kleineren Werth hat als $\frac{a_1}{b_1}$ und $\frac{a_2}{b_2}$, oder mit anderen Worten, selbst in dem Falle, wo das, was ich die kritische Temperatur des constanten Gemenges nenne, unterhalb der kritischen Temperatur der einzelnen Stoffe liegt, kann man stets eine zu einer genügend niedrigen Temperatur gehörige Fläche construiren, dass in allen Schnitten senkrecht zur x-Axe sich zwei Inflexionspunkte

befinden. Die Fläche zeigt alsdann eine Vertiefung von oben nach unten, eine **Falte**, deren Hauptrichtung der x-Axe parallel ist. Ich werde dies Gebilde mit dem Namen der **ersten Falte** bezeichnen. Die Endpunkte dieser Falte (Tacnodalpunkte von Caylay)[1]) befinden sich ausserhalb des Gebietes unserer Construktion. Indessen kann es geschehen, dass einer dieser Punkte, selbst alle beide, sich innerhalb der Figur befinden. Der erste dieser Fälle tritt sicherlich ein, wenn die Temperatur, für welche die Fläche construirt ist, sich zwischen den kritischen Temperaturen der Bestandtheile befindet.

Das Vorhandensein der Einsenkung gestattet offenbar, Berührungsebenen an die Fläche zu legen, welche sie an zwei Punkten berühren. Der eine dieser Punkte ist im Gebiet der kleinen Volume (flüssige Zustände), der andere in dem grosser Volume (Gaszustände) belegen. Lassen wir auf der Fläche eine Doppelberührungsebene von $x=0$ bis $x=1$ abrollen, so wird jede Lage uns ein Phasenpaar angeben, welche wir als zusammengehörig betrachten können. Im Falle, dass die Fläche keine andere Falte besitzt, als die bezeichnete, giebt jedes Paar zwei Phasen an, welche thatsächlich koexistiren können.

Bezeichnen wir mit x_1 und v_1 die Werthe, welche dem flüssigen Zustand angehören, und mit x_2 und v_2 dieselben für den Gaszustand, so haben wir, indem wir

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_x = f(v, x), \quad \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_v = F(v, x)$$

und

$$\psi - x\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right) - v\left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_x = \varphi(v, x)$$

setzen, zwischen den vier Werthen die nachstehenden drei Bezeichnungen

$$f(v_1, x_1) = f(v_2, x_2), \tag{1}$$

$$F(v_1, x_1) = F(v_2, x_2), \tag{2}$$

$$\varphi(v_1, x_1) = \varphi(v_2, x_2). \tag{3}$$

---

[1]) Diese Punkte, an welchen beim Abrollen der Berührungsebene die beiden Berührungspunkte sich vereinigen, sind von Herrn **Korteweg** in einer neulichen Arbeit Faltenpunkte (plooipunten) genannt worden.

Die Elimination von v_1 und v_2 liefert eine Beziehung $\zeta(x_1, x_2) = 0$, welche für eine gegebene Zusammensetzung des flüssigen Zustandes die des gasförmigen zu berechnen erlaubt. Eliminirt man v_2 und x_2, so erhält man v_1 als Funktion von x_1, und somit auch p als Funktion von x_1. Ebenso kann man p als Funktion von x_2 bestimmen.

Indessen ist es auch möglich, selbst ohne die Gleichungen aufzulösen, aus ihnen einige bemerkenswerthe Schlussfolgerungen abzuleiten. Die rollende Bewegung der Berührungsebene bedingt eine Aenderung der Werthe von p, $\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1$ und $\mu_1 M_1$, aber es besteht zwischen diesen Aenderungen die nachstehende Beziehung:

$$v\,dp = d(\mu_1 M_1) + x\,d(\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1).$$

Wenn die Berührungsebene auf der Binodalcurve der ersten Falte fortgesetzt rollt, so haben wir gleichzeitig:

$$v_1\,dp = d(\mu_1 M_1) + x_1\,d(\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1)$$

und

$$v_2\,dp = d(\mu_1 M_1) + x_2\,d(\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1),$$

und daher:

$$(v_2 - v_1)\,dp = (x_2 - x_1)\,d(\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1).$$

Nun kann man, je nachdem man p als Funktion von x_1 oder x_2 ansehen will, $\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1$ ebenso gut als von x_1 und v_1 wie von x_2 und v_2 abhängig betrachten. Man hat im Allgemeinen:

$$\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1 = \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_v,$$

und daher:

$$d(\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1) = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}\,dx + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x\,\partial v}\,dv.$$

Substituirt man aber:

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_p dx + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_x dp,$$

so kann man die Gleichung erhalten:

$$d(\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1) = \left\{\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x\,\partial v}\right)^2}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}}\right\} dx + \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_p dp.$$

Man hat demgemäss:

$$\left.\begin{array}{l}\left\{v_2 - v_1 - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial v_1}{\partial x_1}\right)_p\right\} dp = (x_2 - x_1)\dfrac{\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1^2}\cdot\frac{\partial^2\psi}{\partial v_1^2} - \left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1\partial v_1}\right)^2}{\frac{\partial^2\psi}{\partial v_1^2}} dx_1 \\ \text{und ebenso} \\ \left\{v_2 - v_1 - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial v_2}{\partial x_2}\right)_p\right\} dp = (x_2 - x_1)\dfrac{\frac{\partial^2\psi}{\partial x_2^2}\cdot\frac{\partial^2\psi}{\partial v_2^2} - \left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x_2\partial v_2}\right)^2}{\frac{\partial^2\psi}{\partial v_2^2}} dx_2\end{array}\right\} \text{A.}$$

Betrachten wir zunächst die letzte Gleichung. v_2, das Volum im Gaszustande, ist erheblich grösser als v_1; $\left(\frac{\partial v_2}{\partial x_2}\right)_p$ ist fast Null, und da für hohe Werthe von v die Fläche nach allen Richtungen convex ist, so ist der Factor von $(x_2 - x_1) d x_2$ im zweiten Gliede positiv. Daher haben $\frac{dp}{dx_2}$ und $x_2 - x_1$ dasselbe Zeichen, und $\frac{dp}{dx_2}$ kann nicht Null werden, ausser wenn x_2 und x_1 gleich sind. Der Druck ist alsdann ein Maximum oder ein Minimum.

Die erste der Gleichungen A führt, insofern die Fläche für Flüssigkeitsvolume nach allen Richtungen convex bleibt, zu derselben Eigenschaft von $\frac{dp}{dx_1}$. Zwar ist $\left(\frac{\partial v_1}{\partial x_1}\right)_p$ nicht Null, sein Werth ist aber von derselben Ordnung wie v_1, und kann daher im Verhältniss zu v_2 vernachlässigt werden. Indessen darf man nicht voraussetzen, dass für die auf dieser Seite der ersten Falte belegenen Punkte die Fläche überall um dieselben convex sei. Es können je nach dem Werth der verschiedenen Constanten, insbesondere von T und von $\frac{\partial^2 a_x}{\partial x^2} = 2(a_1 + a_2 - 2a_{1\cdot 2})$ zwei Fälle eintreten. Entweder weist die Fläche keine weitere Complication auf, oder es besteht eine zweite Falte, deren allgemeine Richtung der v-Axe parallel ist, sodass ein zur v-Axe senkrechter Durchschnitt vom Anfangspunkt zunächst senkrecht abfällt, sich bald nach oben krümmt, um von Neuem abzusteigen und nach einer zweiten Krümmung, deren Convexität nach unten gerichtet ist, gegen den Punkt $x = 1$ aufsteigt, um ihn in senkrechter Richtung zu erreichen.

Im ersten Falle kann man flüssige Phasen für alle Werthe von x zwischen 0 und 1 realisiren; die Flüssigkeiten mischen sich alsdann in allen Verhältnissen. Der Werth von $\frac{dp}{dx_1}$ kann nur Null werden für $x_2 = x_1$. Im zweiten Falle aber wird die Binodallinie der ersten Falte, welche die flüssigen Phasen angiebt, die mit den gasförmigen koexistiren, durch die beiden Zweige der Spinodallinie[1]) der zweiten Falte gehen. An den Durchschnittspunkten hat man:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial v_1^2} - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1 \partial v_1}\right)^2 = 0,$$

und p erhält wieder Maximal- oder Minimalwerthe. In dem Gebiete zwischen diesen beiden Punkten wird, da der Factor von $(x_2 - x_1) dx_1$ negativ ist, auch $\frac{dp}{dx_1}$ negativ sein, wenn $x_2 > x_1$, und positiv für $x_1 > x_2$. Da indessen die Phasen labil sind, so können die Gemenge, welche diesen Werthen von x_1 entsprechen, nicht hergestellt werden: die beiden Flüssigkeiten mischen sich nicht, oder unvollständig.

Selbst in dem Falle, wo ein senkrecht zur v-Axe geführter Durchschnitt keine Inflexionspunkte aufweist, kann dennoch die zweite Falte existiren. In der That muss der Werth von $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2}$ nicht nur positiv, sondern auch grösser als

$$\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1 \partial v_1}\right)^2 : \frac{\partial^2 \psi}{\partial v_1^2}$$

sein, damit die flüssigen Zustände stabil sind.

Das Vorhandensein der zweiten Falte[2]) ist die Ursache, dass die Doppelberührungsebene, bevor sie das Gebiet der labilen Zustände erreicht, die Fläche noch in einem dritten Punkt berührt, und daher, wenn man die Flächen als materiell ansieht, am Weiterrollen verhindert wird. Alsdann wird sich als neue Phase eine flüssige ergeben, und es koexistiren drei Phasen, zwei flüssige und eine gasförmige. Alle flüssigen Phasen, welche zwischen den beiden ersteren enthalten sind, sind nicht oder nur schwer realisirbar. Diejenigen, welche nicht

---

[1]) Die Spinodallinie begrenzt auf der Fläche die concav-convexen Gebiete von denen, welche nach allen Richtungen concav oder convex sind.

[2]) Vgl. die Figur S. 23.

labil sind, sind nur für kleine Störungen stabil, und können daher im Allgemeinen nicht auftreten.

§ 7. Besteht die zweite Falte nicht, so ist der Verlauf der Curven $p = f_1(x_1)$ und $p = f_2(x_2)$ sehr einfach. Bei beiden Curven wird p der Druck des gesättigten Dampfes des ersten Stoffes für $x_1 = x_2 = 0$, dem des zweiten Stoffes für $x_1 = x_2 = 0$. Obwohl in diesem Falle $x_2 = x_1$ ist, ist doch weder $\frac{dp}{dx_1}$ noch $\frac{dp}{dx_2}$ gleich Null. Man hat nämlich für $x = 0$ und für $x = 1$ gleichzeitig:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \, \partial v}\right)^2 = \infty,$$

da $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}$ das Glied $\frac{MRT}{x(1-x)}$ enthält. Die Producte

$$(x_2 - x_1)\frac{MRT}{x_1(1-x_1)} \quad \text{oder} \quad (x_2 - x_1)\frac{MRT}{x_2(1-x_2)}$$

haben somit einen unbestimmten Werth. Nun können die Curven $p = f_1(x_1)$ und $p = f_2(x_2)$ entweder beständig steigen, resp. fallen, oder sie können Maximal-, resp. Minimalwerthe haben. Niemals kann indessen der Druck die Summe der Dampfdrucke der beiden Stoffe um eine erhebliche Grösse übersteigen. Um dies zu beweisen, denken wir uns eine Berührungsebene an einem Punkt der Binodallinie der ersten Falte an der Seite, welche sich auf den Gaszustand bezieht, und berechnen die Länge der Abschnitte, welche diese Ebene von der ψ-Axe und einer Geraden, welche derselben parallel durch den Punkt $x = 1$ der x-Axe geht, abschneidet; mit anderen Worten, die Werthe von $\mu_1 M_1$ und $\mu_2 M_2$. Man findet:

$$\mu_1 M_1 = -MRT \log \frac{v-b}{1-x} + MRT,$$

$$\mu_2 M_2 = -MRT \log \frac{v-b}{x} + MRT.$$

Sei p der Druck. Die Geraden in der durch p gegebenen Richtung, welche die Curve der ψ für beide Stoffe berühren, d. h. in den Ebenen $x = 0$ und $x = 1$ gelegen sind, müssen sich vollständig oberhalb der betrachteten Ebene befinden, und somit von beiden Axen Stücke abschneiden, welche grösser sind als $\mu_1 M_1$ und $\mu_2 M_2$. Bezeichnen wir mit p_1 und p_2 die Dampfdrucke, so wird das von der ψ-Axe durch die Doppeltangente

in der Richtung p_1 abgeschnittene Stück gleich $MRT \log \frac{p_1}{MRT} +$ $+ MRT$ sein, und das von der parallelen Axe (für $x = 1$) durch die Tangente in der Richtung p_2 abgeschnittene Stück ist $MRT \log \frac{p_2}{MRT} + MRT$. Die Abschnitte dieser Axen durch die Geraden in der Richtung p_2 werden erhalten, indem man beachtet, dass für einen isolirten Stoff $\Delta \mu_1 M_1 = v_1 \Delta p$ ist, in welcher Gleichung v_1 ebenso gut ein Flüssigkeits-, wie ein Gasvolum darstellen kann.

Für unseren Zweck soll v_1 das Flüssigkeitsvolum des Moleculargewichts des ersten Stoffes bedeuten. Man hat demnach:

$$MRT \log \frac{p(1-x)}{MRT} < MRT \log \frac{p_1}{MRT} + v_1 (p - p_1) \qquad \text{(I)}$$

und ebenso, wenn v_2 das Flüssigkeitsvolum des Moleculargewichtes des zweiten Stoffes bezeichnet:

$$MRT \log \frac{px}{MRT} < MRT \log \frac{p_2}{MRT} + v_2 (p - p_2), \qquad \text{(II)}$$

oder

$$\log \frac{p(1-x)}{p_1} < \frac{v_1 (p - p_1)}{MRT} \quad \text{und} \quad \log \frac{px}{p_2} < \frac{v_2 (p - p_2)}{MRT}.$$

Da nun $MRT = pv$ ist, wenn v das Gasvolum bedeutet, so sind die ersten Glieder dieser Gleichungen sehr kleine Grössen, und wir haben $p(1-x) < p_1$ und $px < p_2$ oder $p < p_1 + p_2$. Die Werthe $p(1-x)$ und px werden gewöhnlich als Partialdrucke der Stoffe bezeichnet, welche das Gasgemenge bilden. Nur in dem Grenzfall, dass sich die Flüssigkeiten überhaupt nicht mischen, können die beiden Glieder der Ungleichungen (I) und (II) gleich werden. Wir haben dann $p > p_1 + p_2$, aber der Unterschied der Werthe von p und $p_1 + p_2$ wird eine sehr kleine Grösse sein. Jedenfalls kann, da in jedem Schnitt senkrecht zur v-Axe die Curve absteigend beginnt, die absolute Unmöglichkeit, zwei Stoffe zu mischen, thatsächlich nicht vorkommen.

§ 8. Wenn die zweite Falte vorhanden ist, erweist sich der Gang der Curven $p = f_1(x_1)$ und $p = f_2(x_2)$ als viel verwickelter. Betrachten wir zuerst die Curve $p = f_1(x_1)$. Sie enthält mindestens ein Maximum und ein Minimum, und wenn x_1 gleich x_2 werden kann, zwei Maxima und ein Minimum.

Aber keiner der entsprechenden Zustände kann realisirt werden. In einem Gemenge von Wasser und Schwefeldioxyd z. B. wird, vom reinen Wasser ausgehend, der Druck beim Zusatz von Schwefeldioxyd zunehmen, aber, bevor das Maximum erreicht ist, ist man zu dem Druck der drei koexistirenden Phasen gelangt. Geht man umgekehrt vom Schwefeldioxyd aus, so lässt die Vermehrung des Wassers den Druck zunächst abnehmen, aber auch hier wird der Druck der drei koexistirenden Phasen erreicht, bevor er seinen Minimalwerth erreicht hat. Im Falle der Druck zunimmt, ob man von $x_2 = 0$ oder $x_1 = 1$ ausgeht, hat man zwei Maxima. Indessen wird der Maximaldruck nicht an die Bedingung $p < p_1 + p_2$ gebunden sein. Denn wir haben bei unserer Darlegung vorausgesetzt, dass die Berührungsebene die Fläche ψ nicht schneide, und diese Bedingung ist nur für realisirbare Phasen erfüllt.

Die Curve $p = f_2(x_2)$ besteht aus drei verschiedenen Zweigen. Für Gemenge von Wasser und Schwefeldioxyd steigt die Kurve, vom reinen Wasser ab, zunächst, bis man den Werth x_2 erreicht, welcher dem Gaszustande der drei koexistirenden Phasen entspricht. Beschränkt man sich auf die realisirbaren Zustände, so ändert die Kurve plötzlich ihre Richtung, und geht viel langsamer bis zum Dampfdruck des Schwefeldioxydes. Theoretisch aber ist der Gang der Curve so, dass der erste Zweig sich für Werthe oberhalb x_2 fortsetzt. Man erkennt dies leicht, wenn man sich das Abrollen der Berührungsebene auf der ψ-Fläche vorstellt.[1] Ist nämlich die Ebene an den Ort gelangt, wo sie die Fläche in drei Punkten berührt, so kann die Bewegung nur fortgesetzt werden, wenn man die Fläche als eine mathematische betrachtet. Unter dieser Annahme oscilliren die Berührungspunkte von einer Seite auf die andere, und erst wenn die bezeichnete Lage von Neuem erreicht ist, giebt die Ebene realisirbare Phasen an.

In der Figur 3 enthält der obere rechte Quadrant den Verlauf der Kurve $p = f_1(x_1)$ für ein Gemenge von Wasser und Schwefeldioxyd. Zwischen H_1 und F_1 ist das Gleichgewicht labil. Der untere Quadrant zeigt die Curve $x_2 = \varphi(x_1)$. Da

[1]) Vgl. die Figur S. 23.

in dem erwähnten Gemisch x_2 stets grösser ist als x_1, so bleibt die Curve auf das Dreieck ACD beschränkt. Von H_3 bis F_3 ist $\frac{d x_2}{d x_1}$ negativ, was eintreten muss, wenn eine Phase labil, die andere stabil ist. Mittelst beider Curven, der der p und der x_2, zieht man leicht die Kurve $p = f_2(x_2)$ im oberen linken Quadrant. Der Doppelpunkt K_2 lässt leicht den Druck der drei Phasen erkennen, ebenso geben die Punkte K_1 und K_1 mittelst ihrer Projektionen auf AB die Zusammensetzung der

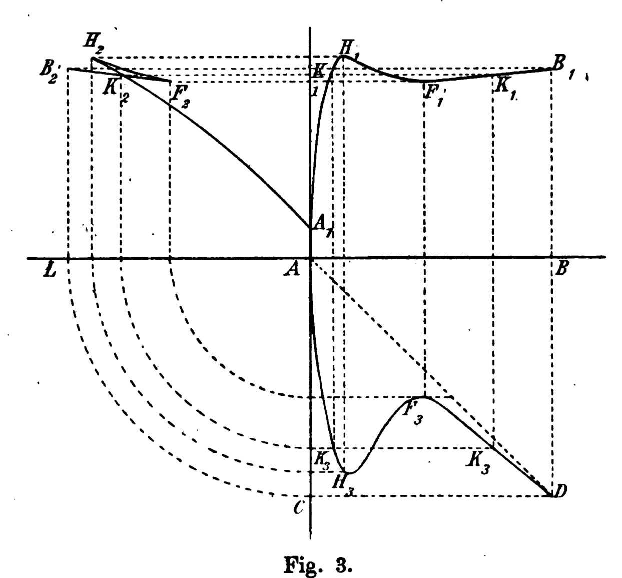


Fig. 3.

beiden flüssigen Phasen, während die Projektion von K_2 auf AL die Zusammensetzung der gasförmigen Phase erkennen lässt. H_2 und F_2 sind zwei Eckpunkte. Wenn von A wie von B aus der Druck zunimmt, so muss die Curve $x_2 = \varphi(x_1)$ die Gerade AD schneiden, was ein neues Maximum in der Curve $p = f_1(x_1)$ bestimmt, während die Curve $p = f_2(x_2)$ gleichzeitig ein Maximum aufweisen muss, welches sich übrigens ausserhalb der realisirbaren Gebiete befinden kann, wie das in der That für alle bekannten Fälle zutrifft.

§ 9. Die Gleichgewichtsbedingungen für $x_1 = x_2$ verdienen eingehender betrachtet zu werden. Für denselben Werth von x muss gleichzeitig sein:

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial v_1}\right)_{x_1} = \left(\frac{\partial \psi}{\partial v_2}\right)_{x_2}; \quad \left(\frac{\partial \psi}{\partial x_1}\right)_{v_1} = \left(\frac{\partial \psi}{\partial x_2}\right)_{v_2}$$

und

$$\psi - x_1 \left(\frac{\partial \psi}{\partial x_1}\right)_{v_1} - v_1 \left(\frac{\partial \psi}{\partial v_1}\right)_{x_1} = \psi - x_2 \left(\frac{\partial \psi}{\partial x_2}\right)_{v_2} - v_2 \left(\frac{\partial \psi}{\partial v_2}\right)_{x_2}.$$

Die drei Bedingungen können folgendermaassen einfach ausgesprochen werden: 1. Gleichheit des Druckes in beiden Zuständen, 2. Gleichheit der Werthe $\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_v$ und 3. Gleichheit der Werthe $\psi + p x$. Die letzte Bedingung ist dieselbe, welche für zwei koexistirende Phasen eines einheitlichen Stoffes erfüllt sein muss. Die zweite Bedingung kann durch die Gleichung dargestellt werden:

$$-\int_c^{v_1} \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_v dv = -\int_c^{v_2} \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_v dv,$$

oder

$$\int_{v_1}^{v_2} \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_v dv = 0.$$

Wenn man durch jeden Schnitt der Fläche, welcher senkrecht zur x-Axe geführt ist, die Doppeltangente legt, so wird die Binodalcurve der ersten Falte für eines ihrer Elemente mit dem geometrischen Ort der Endpunkte dieser Tangenten zusammenfallen.

Die zweite Bedingung führt zu der Beziehung

$$\frac{MRT}{v_1 - b} \cdot \frac{\partial b_x}{\partial x} - \frac{\partial a_x}{\partial x} \cdot \frac{1}{v_1} = \frac{MRT}{v_2 - b} \cdot \frac{\partial b_x}{\partial x} - \frac{\partial a_x}{\partial x} \cdot \frac{1}{v_2},$$

oder

$$\left(\frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_2}\right)\frac{\partial b_x}{\partial x} = \frac{1}{a_x}\frac{\partial a_x}{\partial x},$$

oder annähernd

$$\frac{1}{v_1} \cdot \frac{\partial b_x}{\partial x} = \frac{1}{a_x} \cdot \frac{\partial a_x}{\partial x},$$

und da bei sehr niedrigen Temperaturen das Volum v_1 der Flüssigkeit nur wenig von b verschieden sein kann, so führt die gefundene Beziehung auf die Bedingung, dass $\frac{1}{b_x}\frac{\partial b_x}{\partial x}$ nur wenig von $\frac{1}{a_x} \cdot \frac{\partial a_x}{\partial x}$ verschieden sein darf, d. h., dass $d\frac{a_x}{b_x} = 0$. Mit anderen Worten: die Werthe von x werden für Flüssig-

keiten, welche bei der Destillation dieselbe Zusammensetzung behalten, nur wenig von denen verschieden sein, welche $\frac{a_x}{b_x}$ zu einem Maximum oder Minimum machen. Sind a_x und b_x Funktionen zweiten Grades von x, so giebt es nur einen Werth zwischen $x = 0$ und $x = 1$, welcher dieser Bedingung genügt. Denn setzen wir

$$a_x = a_1 (1 - x)^2 + 2 a_{1 \cdot 2}\, x (1 - x) + a_2 x^2,$$
$$b_x = b_1 (1 - x)^2 + 2 b_{1 \cdot 2}\, x (1 - x) + b_2 x^2,$$

so kann die Gleichung, welche sich aus

$$\frac{d \frac{a_x}{b_x}}{d x} = 0$$

ergiebt, folgendermaassen geschrieben werden:

$$\frac{1}{b_2}\left(\frac{a_1}{b_1} - \frac{a_{1\cdot 2}}{b_{1\cdot 2}}\right) + \left(\frac{x}{1-x}\right)\frac{1}{b_{1\cdot 2}}\left(\frac{a_1}{b_1} - \frac{a_2}{b_2}\right) + \left(\frac{x}{1-x}\right)^2 \frac{1}{b_1}\left(\frac{a_{1\cdot 2}}{b_{1\cdot 2}} - \frac{a_2}{b_2}\right) = 0.$$

Da die Constanten dieser Gleichung wesentlich positiv sind, so wird die Zeichenfolge für

$$\frac{a_{1\cdot 2}}{b_{1\cdot 2}} > \frac{a_1}{b_1} \quad \text{und} \quad > \frac{a_2}{b_2}$$

sein: $-$, $\pm$, $+$; für

$$\frac{a_{1\cdot 2}}{b_{1\cdot 2}} < \frac{a_1}{b_1} \quad \text{und} \quad < \frac{a_2}{b_2}$$

wird sie sein: $+$, $\pm$, $-$. Ist im Gegentheil $\frac{a_{1\cdot 2}}{b_{1\cdot 2}}$ zwischen $\frac{a_1}{b_1}$ und $\frac{a_2}{b_2}$ enthalten, so ist die Zeichenfolge $+$, $+$, $+$ oder $-$, $-$, $-$. Im letzteren Falle können nur negative Werthe von $\frac{x}{1-x}$ die Gleichung befriedigen, welche demnach keine mögliche Lösung giebt. In den beiden ersten Fällen giebt es nur einen positiven Werth, welcher $x_1 = x_2$ macht.

§ 10. Die folgenden Betrachtungen können zur Entscheidung beitragen, ob es eine zweite Falte giebt, und ob, im Falle sie vorhanden ist, sie Flüssigkeitsvolume enthält, welche sich auf der Binodalcurve der ersten Falte befinden.

Die Bedingung

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}\right)^2 > 0$$

kann für stabile Phasen auf die folgende zurückgeführt werden:

$$\left\{\frac{MRT}{x(1-x)}-\frac{\partial^2 a}{\partial x^2}\frac{1}{v}+\frac{MRT}{v-b}\frac{\partial^2 b}{\partial x^2}\right\}\left\{\frac{MRT}{(v-b)^2}-\frac{2a}{v^3}\right\}-$$

$$-\frac{2a}{v^2}\frac{MRT}{(v-b)^2}\frac{\partial b}{\partial x}\left(\frac{1}{v}\frac{\partial b}{\partial x}-\frac{1}{a}\frac{\partial a}{\partial x}\right)-\frac{1}{v^4}\left(\frac{\partial a}{\partial x}\right)^2>0.$$

Betrachten wir den Fall, wo der Druck beim Ausgehen von $x=0$ wie von $x=1$ zunimmt, sodass es einen Werth von x geben muss, für welchen wegen $x_1=x_2$ auch $\frac{dp}{dx}=0$ werden muss.

Für diesen Werth von x_1 verschwindet

$$\frac{1}{v}\frac{\partial b}{\partial x}-\frac{1}{a}\frac{\partial a}{\partial x},$$

und die vereinfachte Gleichung kann geschrieben werden:

$$\left\{\frac{MRT}{x(1-x)}+\frac{MRT}{v-b}\frac{\partial^2 b}{\partial x^2}\right\}\left\{\frac{MRT}{(v-b)^2}-\frac{2a}{v^3}\right\}-\frac{\partial^2 a}{\partial x^2}\frac{1}{v}\frac{MRT}{(v-b)^2}+$$

$$+\frac{2a\frac{\partial^2 a}{\partial x^2}+\left(\frac{\partial a}{\partial x}\right)^2}{v^4}>0.$$

Nun hat man erstens

$$\frac{MRT}{(v-b)^2}-\frac{2a}{v^3}>0$$

für alle Punkte der Binodalcurve der ersten Falte.

Ferner hat man

$$\frac{\partial^2 b}{\partial x_2}>0,$$

wenigstens wenn die mittlere Entfernung, in welcher die verschiedenartigen Molekeln aneinander prallen, der halben Summe der Durchmesser der Molekeln gleich gesetzt werden kann. Es sei nun

$$\frac{\partial^2 a}{\partial x^2}=2(a_1+a_2-2a_{1\cdot 2})<0.$$

Da man hat:

$$2a\frac{\partial^2 a}{\partial x^2}-\left(\frac{\partial a}{\partial x}\right)^2=4(a_1 a_2-a^2_{1\cdot 2}),$$

so wird das erste Glied der Gleichung, für $a_{1\cdot 2}{}^2=a_1 a_2$, aus lauter positiven Werthen bestehen und die Phase wird nothwendig stabil sein. Ist im Gegentheil $\frac{\partial^2 a}{\partial x^2}$ positiv, so kann

Instabilität eintreten, da der Factor von $\frac{\partial^2 a}{\partial x^2}$ viel grösser ist als der von $2a\frac{\partial^2 a}{\partial x^2} - \left(\frac{\partial a}{\partial x}\right)^2$. In allen Fällen wird für sehr kleine Werthe von x oder $1 - x$ das erste Glied positiv sein und die beiden Stoffe können sich in geringem Verhältniss mischen.

Besitzt die Fläche die zweite Falte, so wird die Binodalcurve derselben zwei koexistirende flüssige Phasen liefern. Auch für diesen Fall muss eine Diskussion die Beziehung darlegen, welche zwischen dem Druck und dem Werth von x, durch den die Zusammensetzung bestimmt wird, besteht. Die Regel, dass man für stabile Phasen $\frac{\partial p}{\partial x_1} > 0$ hat, wenn $x_2 \gtreqless x_1$ ist, kann hier nicht angewendet werden, weil der Factor von $\frac{dp}{dx_1}$, nämlich

$$(v_2 - v_1) - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial v_1}{\partial x_1}\right)_p,$$

negativ sein kann.

§ 11. Um eine Fläche zu construiren, welche nur Phasen enthält, die für erhebliche Störungen des Gleichgewichts stabil sind, wird man der Fläche ψ die Regelfläche anfügen, welche durch die Durchschnitte der Berührungsebenen, die über den beiden Binodalcurven abgerollt werden, gebildet wird, und ebenso das von den drei koexistirenden Phasen gebildete Dreieck, und wird von all diesen Flächen das untere Blatt nehmen. Mit Hilfe des freigebliebenen Theils der Fläche und der Regelflächen, welche den Rest umgeben, kann man sich die verschiedenen Umstände vergegenwärtigen, welche eintreten, wenn man bei constanter Temperatur das Volum eines Gemenges verkleinert, dessen Zusammensetzung im Gaszustande willkürlich gegeben ist. Sei x der Werth, welcher das Verhältniss der beiden Stoffe bestimmt. Wir legen eine Durchschnittsebene in die Entfernung x. Die Punkte der Durchschnittscurve, welche einem nicht bedeckten Gebiet der Fläche angehören, stellen die Volume dar, bei welchen der Raum von einem homogenen Gemenge erfüllt ist. Vermindern wir das Volum, bis wir auf die Regelfläche treffen. Die Gerade, welche man in dieser Fläche durch den Eintrittspunkt legen kann, giebt mit ihrem anderen Ende, welches auf der Seite der kleinen

Volume liegt, die flüssige Phase an, welche bei weiterer Volumverminderung sich alsbald einstellt.

Bei abnehmenden Werthen von v wird man anderen Erzeugenden der Regelfläche begegnen. Die Phasen, welche durch die beiden Endpunkte dieser Geraden bestimmt werden, sind jedesmal diejenigen, welche in der That eintreten werden während das umgekehrte Verhältniss der beiden Theile dieser Geraden gleichzeitig das der beiden koexistirenden Phasen ist. Wenn die beiden Stoffe im flüssigen Zustande vollkommen mischbar sind, so wird die Verminderung des Volums zu einem Punkte führen, wo man die Regelfläche verlassen kann, und dieser Punkt entspricht offenbar einer homogenen flüssigen Phase von derselben Zusammensetzung, wie die gasförmige des Ausgangspunktes. Die Zusammensetzung der letzten gasförmigen Phase ist durch das andere Ende der Geraden gegeben, auf welche man beim Verlassen der Regelfläche gelangt ist. Doch kann in dem Falle, dass die zweite Falte existirt, der in der Entfernung x genommene Durchschnitt das durch die drei koexistirenden Phasen bestimmte Dreieck schneiden. Sowie man in dieses Dreieck gelangt, realisiren sich die drei Phasen. Wenn man in diesem Dreieck eine Gerade zieht, welche den Scheitel (gasförmige Phase) mit dem Punkte verbindet, in dem man sich befindet, und die Gerade bis zur Grundlinie verlängert, so giebt das Verhältniss dieser Verlängerung zur ganzen Geraden den Bruchtheil des Gemenges an, welcher sich im gasförmigen Zustande befindet, während die Theile der Grundlinie das Verhältniss der beiden Mengen bezeichnen, welche sich in den beiden flüssigen Phasen befinden. Gelangt man zur Grund-

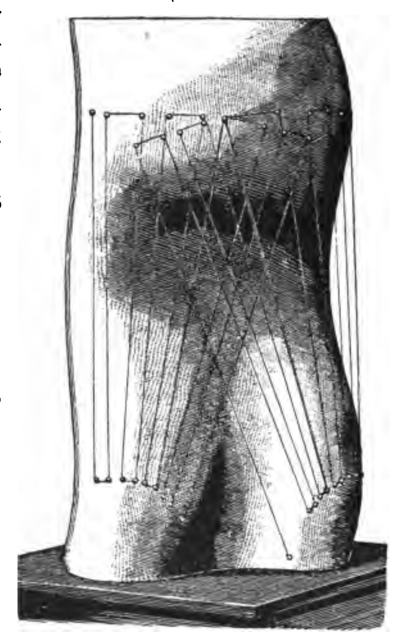


Fig. 4.

linie selbst, so ist die gasförmige Phase verschwunden, und bewegt man sich weiter in die Regelfläche hinein, welche sich an die Binodalcurve der zweiten Falte lehnt, so kann es geschehen, dass man den freien Theil der Fläche ψ erreicht, und demgemäss der Zustand des Gemenges wieder ein homogener wird. Doch muss der Druck beträchtlich zunehmen, sowie man sich auf der Regelfläche der zweiten Falte befindet. Die Frage, ob Stoffe, welche sich unter gewöhnlichem Druck nicht mischen, bei höheren Drucken ein homogenes Gemenge geben können, kann nur durch die Untersuchung der Form der zweiten Falte beantwortet werden. Um zu entscheiden, ob die Stoffe in allen Verhältnissen mischbar sind, muss man untersuchen, ob die Fläche einen Faltenpunkt der zweiten Falte enthält, oder ob im Gegentheil die zweite Falte sich nach oben unbegrenzt fortsetzt. Es ist wahrscheinlich, dass ein positiver Werth von $\frac{\partial^2 b_x}{\partial x^2}$ zu Gunsten eines Faltenpunktes, selbst bei sehr tiefen Temperaturen, spricht.[1])

§ 12. Um diesen letzten Satz zu beweisen, bemerken wir, dass die Punkte der Binodalcurve der zweiten Falte, wenn man mit x_1 und x_2 die Zusammensetzung der beiden koexistirenden Phasen, und mit v_1 und v_2 ihre Volume bezeichnet, den folgenden Bedingungen genügen müssen:

$$\left\{v_2 - v_1 - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial v_1}{\partial x_1}\right)_p\right\}\frac{dp}{dx_1} = (x_2 - x_1)\frac{\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial v_1^2} - \left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1\partial v_1}\right)^2}{\frac{\partial^2\psi}{\partial v_1^2}}$$

und

$$\left\{v_2 - v_1 - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial v_2}{\partial x_2}\right)_p\right\}\frac{dp}{dx_2} = (x_2 - x_1)\frac{\frac{\partial^2\psi}{\partial x_2^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial v_2^2} - \left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x_2\partial v_2}\right)^2}{\frac{\partial^2\psi}{\partial v_2^2}}.$$

Die zweiten Glieder dieser Gleichung sind, sowie der Druck den übersteigt, welcher den drei koexistirenden Phasen

[1]) Die Fläche (Fig. 4) stellt die freie Energie eines Gemenges zweier Stoffe bei constanter Temperatur, von unten gesehen, dar. Das Gebiet der kleinen Volume befindet sich unten. Die gespannten Fäden stellen die Geraden dar, welche die Punkte koexistirender Phasen verbinden. Der Punkt, von welchem zwei verschiedene Gerade ausgehen, stellt die gasförmige Phase dar, welche mit zwei flüssigen Phasen im Gleichgewicht ist.

entspricht, nothwendig positiv, wenn wir $x_2 > x_1$ setzen. Wenn $\frac{dp}{dx_1}$ positiv ist, und $\frac{dp}{dx_2}$ negativ, so nähern sich beide Phasen in Betreff ihrer Zusammensetzung, wenn der Druck zunimmt. Dies geschieht, wenn man hat

$$v_2 - v_1 - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial v_1}{\partial x_1}\right)_p > 0$$

und

$$v_2 - v_1 - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial v_2}{\partial x_2}\right)_p < 0.$$

Betrachten wir die Fläche

$$p = \frac{MRT}{v - b_x} - \frac{a_x}{v^2},$$

und legen eine Schnittebene parallel der Ebene xv durch, so erhalten wir die Punkte, in denen p constant ist. Da nun v_1 und v_2 kleine (Flüssigkeits-)Volume darstellen, welche auf demselben Zweige liegen, und für welche der Druck derselbe ist, so können wir schreiben:

$$v_2 = v_1 + (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial v_1}{\partial x_1}\right)_p + \frac{(x_2 - x_1)^2}{2}\left(\frac{\partial^2 v_1}{\partial x_1^2}\right)_p + \cdots,$$

was wahrscheinlich macht, dass man für alle Punkte dieses Zweiges positive Werthe von

$$v_2 - v_1 - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial v_1}{\partial x_1}\right)_p$$

finden wird, wenn $\left(\frac{\partial^2 v_1}{\partial x_1^2}\right)_p$ positiv ist.

Aus

$$v^3 - \left(b + \frac{MRT}{p}\right)v^2 + \frac{a}{p}v - \frac{ab}{p} = 0$$

folgt:

$$\left\{3v^2 - 2\left(b + \frac{MRT}{p}\right)v + \frac{a}{p}\right\}\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_{pT} = v^2\frac{\partial b}{\partial x} - \frac{v}{p}\frac{\partial a}{\partial x} + \frac{1}{p}\frac{\partial ab}{\partial x}.$$

Für sehr hohe Werthe von p nähert sich v unbegrenzt b und daher $\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_{pT}$ auch $\left(\frac{\partial b}{\partial x}\right)$. Berechnet man $\left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2}\right)_p$, so findet man, dass bei hohen Werthen von b das Zeichen durch das von $\frac{\partial^2 b}{\partial x^2}$ bestimmt wird. Im Falle der Zweig, auf welchem sich v_2 und v_1 befinden, eine solche Krümmung hat, dass $\frac{\partial^2 v}{\partial x^2}$ stets positiv ist, so hat man für $x_2 > x_1$:

$$v_2 > v_1 + (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial v_1}{\partial x_1}\right)_p$$

und

$$v_2 < v_1 + (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial v_2}{\partial x_2}\right)_p.$$

Für

$$b_x = b_1(1-x)^2 + 2\, b_{1\cdot 2}\, x(1-x) + b_2 x^2$$

erhält man:

$$\frac{\partial^2 b_x}{\partial x^2} = 2\,(b_1 + b_2 - 2\, b_{1\cdot 2}).$$

Nun erhält man für

$$b_1 = \frac{2}{3}\sigma_1{}^3 \quad \text{und} \quad b_2 = \frac{2}{3}\sigma_2{}^3$$

nach dem von Herrn Lorentz gefundenen Ergebniss [1]):

$$b_{1\cdot 2} = \frac{2}{3}\sigma^3,$$

wo σ die Entfernung bezeichnet, in welcher die heterogenen Molekeln zusammenprallen, d. h.:

$$b_{1\cdot 2} = \frac{2}{3}\left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}\right)^3.$$

Die Einführung dieser Werthe in die Gleichung für $\frac{\partial^2 b_x}{\partial x^2}$ ergiebt:

$$\frac{\partial^2 b_x}{\partial x^2} = 2\left\{b_1 + b_2 - \frac{(\sqrt[3]{b_1} + \sqrt[3]{b_2})^3}{4}\right\} = \frac{3}{2}(\sqrt[3]{b_2} - \sqrt[3]{b_1})^2(\sqrt[3]{b_2} + \sqrt[3]{b_1}),$$

einen stets positiven Werth. Daraus folgt, dass selbst in dem Falle, wo ein Beginn der Compression die beiden Phasen von einander entfernt, sie sich dennoch bei sehr hohen Drucken einander nähern und nach aller Wahrscheinlichkeit zusammenfallen müssen. Da indessen der Koëfficient von $\frac{dp}{dx}$ sehr klein ist, so muss die Aenderung des Druckes sehr beträchtlich sein, um eine merkliche Aenderung in der Zusammensetzung der Phasen hervorzurufen.

§ 13. Die Fläche ψ, welche wir bisher betrachtet haben, bezieht sich auf eine Zusammensetzung von constanter Anzahl

---

[1]) Ich bediene mich des Werthes von b_x, welchen Herr Lorentz gefunden hat, weil er einfacher ist, als der von mir früher erhaltene, und weil ich es für möglich halte, dass eine strengere Rechnung nach den von mir angenommenen Grundlagen mich zu dem gleichen Ausdruck geführt hätte.

der Molekeln. Man kann ebenso eine Fläche ψ für constantes Gewicht des Gemenges construiren.

Wir construiren die Ordinaten ψ für die homogenen Phasen der Gemenge, welche aus $1 - x$ Kilogramm des ersten und x Kilogramm des zweiten Stoffes bestehen. Die auf diese Weise erhaltene Fläche führt zu denselben Regeln, um die stabilen, labilen und koexistirenden Phasen zu bestimmen. Die Abschnitte, welche die Berührungsebene mit den Axen bildet, stellen für diese Fläche die Grössen μ_1 und μ_2 selbst dar. Es ist gewiss bemerkenswerth, dass die beiden verschiedenen Flächen — und man könnte noch andere construiren — zu denselben Untersuchungen dienen können. Es giebt Fälle, wo die für constantes Gewicht construirte ψ-Fläche der bisher benutzten vorzuziehen ist.

Unter der neuen Voraussetzung erhält p die Gestalt:

$$p = \frac{(1-x) R_1 T + x R_2 T}{v - v_{1\cdot 0} \dfrac{\left[b_1 (1-x)^2 + 2\, b_{1\cdot 2} \dfrac{m_1}{m_2} x (1-x) + \left(\dfrac{m_1}{m_2}\right)^2 b_2 x^2\right]}{1 - x + \dfrac{m_1}{m_2} x}} - \frac{a_1 (1-x)^2 + 2\, a_{1\cdot 2} \dfrac{m_1}{m_2} x (1-x) + a_2 \left(\dfrac{m_1}{m_2}\right)^2 x^2}{v^2} p_0\, v_{1\cdot 0}^2 ,$$

wo m_1 und m_2 die Moleculargewichte der beiden Stoffe darstellen.

§ 14. Die vorstehenden Betrachtungen können gleichfalls auf das Gleichgewicht eines einzigen Stoffes angewendet werden, dessen Molekeln im Stande sind, sich zu verbinden und Doppelmolekeln zu bilden. Man hat alsdann $m_1 : m_2 = \frac{1}{2}$. Suchen wir die Bedingungen, unter welchen die gesammte freie Energie ein Minimum wird, so finden wir dieselben Regeln mit einer Ausnahme. Als ergänzende Bedingungen haben wir für das Gemenge zweier Stoffe ebenso $\int \varrho x\, dk = C_1$ wie $\int \varrho (1-x)\, dk = C_2$ gefunden. Nun, da die Stoffe als in einander verwandelbar angesehen werden müssen, verschwindet die eine Bedingung und es bleibt nur $\int \varrho\, dk = C$ übrig. Während früher

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_v = \mu_2 - \mu_1$$

für koexistirende Phasen einen constanten Werth haben musste, finden wir jetzt:

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_v = 0, \quad \text{oder} \quad \mu_2 = \mu_1,$$

d. h. das thermodynamische Potential behält für den betrachteten Stoff denselben Werth, ob derselbe aus einfachen oder doppelten Molekeln besteht. Wenn wir jedoch Folgerungen aus dem absoluten Werth von $\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_v$ ziehen wollen, so darf die lineare Function von x, auf welche die genaue Analyse von ψ führt, nicht mehr vernachlässigt werden. Um $\varphi(x)$ zu bestimmen, wenn wir setzen

$$\psi = -\int p\,dv + \varphi(x),$$

haben wir zu erwägen, dass wir für ein Gemenge aus $(1-x)$ Kilogramm einfacher und x Kilogramm doppelter Molekeln, die einen sehr grossen Raum einnehmen, mit einem Fehler, der bei unendlich grossem Volum Null wird, setzen können:

$$\varepsilon = E_1(1-x) + E_2 x$$

und

$$T\eta = T\left[R_1(1-x)\log\frac{v}{1-x} + R_2 x \log\frac{v}{x} + H_1(1-x) + H_2 x\right],$$

woraus

$$\psi = -\int p\,dv + \varphi(x) = -\{R_1(1-x) + R_2 x\}\,T\log(v-b_x) -$$

$$-\frac{a_x}{v} + \varphi(x) = E_1(1-x) + E_2 x - T\left[R_1(1-x)\log\frac{v}{1-x} + \right.$$

$$\left. + R_2 x \log\frac{v}{x} + H_1(1-x) + H_2 x\right] + \text{dem Fehler},$$

wo

$$\varphi(x) = E_1(1-x) + E_2 x + T\left[R_1(1-x)\log(1-x) + \right.$$

$$\left. + R_2 x\log x - H_1(1-x) - H_2 x\right].^{1)}$$

Der Werth von p enthält x unter einer Form, welche sehr verwickelt scheint. Beachten wir indessen, dass erstens $R_2 = \frac{R_1}{2}$, zweitens, dass $\frac{m_1}{m_2} = \frac{1}{2}$ und drittens, dass wahrscheinlich $a_{1\cdot 2} = 2a_1$, $a_2 = 4a_1$ und $b_2 = 2b_1$, und setzen wir zur

---

[1]) $E_1 - E_2$ ist der Energieverlust, welcher durch die Umwandlung von einem Kilogramm einfacher Molekeln in doppelte bedingt wird; ebenso ist $H_1 - H_2$ der entsprechende Entropieverlust.

Vereinfachung annäherungsweise $b_1 + b_2 - 2\,b_{1\cdot 2} = 0$, was, wenn der Stoff Gasgestalt hat, nur einen verschwindenden Fehler verursachen kann, so haben wir:

$$p = \frac{\left(1 - \frac{x}{2}\right) R_1\, T}{v - b_1\, v_{1\cdot 0}} - p_0\, v_{1\cdot 0}^2\, \frac{a_1}{v^2}.$$

Nimmt man p_0 zur Druckeinheit und $v_{1\cdot 0}$, das Volum von einem Kilogramm einfacher Molekeln, zur Volumeinheit, so erhält man:

$$p = \frac{\left(1 - \frac{x}{2}\right) R_1\, T}{v - b_1} - \frac{a_1}{v^2}.$$

Der Werth

$$\left(\frac{\partial\, \psi}{\partial\, x}\right)_v = 0$$

giebt:

$$\frac{R_1}{2} \log \frac{x\,(v - b)}{(1 - x)^2} = \frac{E_1 - E_2}{T} + \frac{R_1}{2} - (H_1 - H_2).$$ [1])

Da $\left(\frac{\partial\, \psi}{\partial\, x}\right)_v$ gleich Null sein muss, so wird der scheinbare Contur der Fläche ψ auf der Ebene $\psi\, v$ die Werthe von ψ geben. Man kann sie auch auf der Fläche ψ selbst finden, indem man in jedem senkrecht zur v-Axe geführten Durchschnitt den niedrigsten Punkt sucht. Ist die Temperatur unterhalb der kritischen Temperatur der einfachen Molekeln (die der doppelten muss, wenn die in Bezug auf die Constanten gemachten Voraussetzungen richtig sind, die doppelte sein), so muss die erste Falte auf der Fläche ψ vorhanden sein. Die Ebene, welche die Punkte der Binodalcurve berührt, und welche gleichzeitig senkrecht zur Ebene $\psi\, v$ stehen muss, ergiebt die koexistirenden flüssigen und gasförmigen Phasen, und die Mengen der einfachen und doppelten Molekeln. Die Gerade, welche die beiden Berührungspunkte vereinigt, und welche eine Doppeltangente an der Fläche ist, giebt die Koexistenz zweier Phasen in wechselnden Verhältnissen an, und zeigt, dass

[1]) Diese Gleichung stimmt mit Rücksicht auf die für p völlig mit den Ergebnissen der Versuche, und dies sogar für Dichten, welche sich wenig von den theoretischen Dichten der einfachen und doppelten Molekeln entfernen. Ich beabsichtige, dies bei anderer Gelegenheit nachzuweisen.

der Druck beim Uebergang der gasförmigen Phase in die flüssige unverändert bleibt, ebenso wie dies bei nicht dissociirten Stoffen stattfindet. Entgegen dem, was ich früher angenommen habe, kann somit die Unveränderlichkeit des Druckes nicht als Kennzeichen dafür dienen, ob die einfachen Molekeln sich verbunden haben.

§ 15. Die Dazwischenkunft äusserer Kräfte, wie der Schwere, muss die Regeln ändern, welche zur Erkennung der koexistirenden Phasen dienen können. Bei der Grundbedingung, dass $\int \varrho \psi \partial k$ ein Minimum sei, muss man in Betracht ziehen, dass ψ jetzt die Summe der thermodynamischen freien Energie des Gemenges und des Potentials der äusseren Kräfte darstellt, und daher von der Höhe h des Punktes des Gefässes abhängen kann. Die Betrachtungen des § 3 führen alsdann zu der Formeln:

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{\psi-\mu_1(1-x)-\mu_2 x}{v}\right)}{\partial v}\right)_{xh}=0$$

und

$$\left(\frac{\partial \frac{\psi-\mu_1(1-x)-\mu_2 x}{v}}{\partial x}\right)_{vh}=0.$$

Das Integral kann somit eine Function von h sein, und man kann schreiben:

$$\frac{\psi-\mu_1(1-x)-\mu_2 x}{v}=-f(h).$$

Bezeichnen wir mit ψ' die thermodynamische freie Energie, so können wir für constantes Gewicht des Gemenges die Gleichung setzen:

$$\psi=\psi'+g\,h,$$

und die beiden Differentialkoëfficienten, welche gleich Null sein müssen, geben:

$$\frac{1}{v}\left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_{xh}=\frac{1}{v}\left(\frac{\partial \psi'}{\partial v}\right)_{x}=\frac{\psi'+g\,h-\mu_1-x(\mu_2-\mu_1)}{v^2},$$

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_{vh}=\left(\frac{\partial \psi'}{\partial x}\right)_{v}=\mu_2-\mu_1,$$

oder

$$\psi'+g\,h-v\left(\frac{\partial \psi'}{\partial v}\right)_{x}-x\left(\frac{\partial \psi'}{\partial x}\right)_{v}=\mu_1,$$

$$\psi' - v\left(\frac{\partial \psi'}{\partial v}\right)_x - x\left(\frac{\partial \psi'}{\partial x}\right)_v = \mu_1 - g\,h.$$

Die Zahl der Phasen, welche koexistiren können, ist demnach ebenso gross, wie die Zahl der verschiedenen Höhen, welche in dem von dem Gemenge eingenommenen Raume existiren, d. h. unendlich. Sie werden durch die Berührungsebenen angegeben, deren Durchschnitte mit der Ebene $\psi' x$ parallele Gerade mit der unveränderlichen Richtung $\mu_2 - \mu_1$ bilden. Die Entfernungen, in welchen die Ebenen die ψ-Axe schneiden, nehmen um $g\,h$ ab, wenn die Höhe des Theiles des Raumes, auf welchen die Phase sich bezieht, um h zunimmt. Für alle Phasen sind μ_1 und μ_2 gleich, doch sind diese Grössen nicht mehr die Abschnitte der ψ'-Axe durch die Berührungsebenen.

Differenzirt man

$$\psi' + p\,v = \mu_1 + x(\mu_2 - \mu_1) - g\,h,$$

so erhält man:

$$d\,\psi' + v\,d\,p = -p\,d\,v + (\mu_2 - \mu_1)\,d\,x - g\,d\,h,$$

d. h. $v\,dp = -g\,dh$ oder $dp = -\varrho g\,dh$, die bekannte Gleichung der Hydrostatik. Nicht nur der Druck, sondern auch die Zusammensetzung des Gemenges ist für die koexistirenden Phasen verschieden. Die Beziehung zwischen den Aenderungen von x und h wird wie folgt gefunden.

Aus $\mu_2 - \mu_1 = C$ folgt:

$$\frac{\partial(\mu_2 - \mu_1)}{\partial\,x_p}\,d\,x + \frac{\partial(\mu_2 - \mu_1)}{\partial\,p_x}\,d\,p = 0,$$

oder

$$\frac{\partial(\mu_2 - \mu_1)}{\partial\,x_p}\,d\,x = \varrho\,g\,d\,h\,\frac{\partial(\mu_2 - \mu_1)}{\partial\,p_x}.$$

Da nun

$$\mu_2 - \mu_1 = \left(\frac{\partial\,\psi'}{\partial\,x}\right)_v,$$

so hat man:

$$\frac{\partial(\mu_2 - \mu_1)}{\partial\,x_p} = \frac{\partial^2\,\psi'}{\partial\,x^2} - \frac{\left(\dfrac{\partial^2\,\psi'}{\partial\,x\,\partial\,v}\right)^2}{\dfrac{\partial\,\psi'}{\partial\,v^2}}.$$

Ferner:

$$\frac{\partial(\mu_2 - \mu_1)}{\partial\,p_x} = \left(\frac{\partial\,v}{\partial\,x}\right)_p.$$

[illegible]

$$\left(\frac{\partial \psi'}{\partial x}\right)_v + (M_2 - M_1) g h$$

einen constanten Werth hat.

Beim gasförmigen Zustande des Gemenges genügt die Fläche ψ' der Beziehung

$$\left(\frac{\partial \psi'}{\partial x}\right)_v = M R T \log \frac{x}{1-x}.$$

Wirkt demnach die Schwere auf ein Gasgemenge, so muss der Werth

$$M R T \log \frac{x}{1-x} + (M_2 - M_1) g h$$

constant sein.

Bezeichnen wir mit x_0 die Zusammensetzung des Gemenges für $h = 0$, so haben wir:

$$M R T \log \left(\frac{x_0}{1-x_0} \cdot \frac{1-x}{x}\right) = (M_2 - M_1) g h,$$

oder

$$\log \left(\frac{x}{1-x} \cdot \frac{1-x_0}{x_0}\right) = \frac{g h}{T} \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}\right),$$

welche Gleichung auch gilt, wenn $\frac{x}{1-x}$ die Zusammensetzung nach Gewicht, anstatt nach der Zahl der Molekeln bedeutet. Selbst wenn man annimmt, dass an der Sonnenoberfläche g etwa 28mal grösser ist als an der Erdoberfläche, so scheint es doch wenig wahrscheinlich, dass die letztere Gleichung mit der Hypothese sich vereinigen lässt, dass die Schichten der Sonnenatmosphäre so scharf getrennt seien, wie Herr Brester es in seiner letzten Studie über die Erscheinungen an der Oberfläche dieses Gestirnes annimmt. Auch kann man bemerken, dass der hohe Werth der Temperatur die Wirkung der grösseren Anziehung compensiren wird.

§ 16. Um in allgemeinster Weise die Bedingungen zu untersuchen, welchen die koexistirenden Phasen eines der Wirkung äusserer Kräfte unterworfenen Gemenges genügen müssen, bezeichnen wir wie früher mit ψ' die freie thermodynamische Energie einer Menge $M_1(1 - x) + M_2 x$. Die Energie, welche von den äusseren Kräften herrührt, werde durch $M_1(1 - x) P_1 + M_2 x P_2$ dargestellt, wo P_1 und P_2 die Potentiale dieser Kräfte für die Gewichtseinheit jedes dieser Stoffe darstellen. In vielen Fällen sind, wie in den eben untersuchten,

diese Grössen einander gleich. In anderen Fällen, wie bei Stoffen unter magnetischer Einwirkung, oder der Anziehung der Gefässwandungen, sind sie ungleich. Doch können sie immer als Functionen der Koordinaten α, β, γ der Punkte, an welchen die äusseren Wirkungen angreifen, angesehen werden, so dass man $P = \varphi_1(\alpha, \beta, \gamma)$ und $P_2 = \varphi_2(\alpha, \beta, \gamma)$ setzen kann. Die Grösse ψ' hängt nur von x und v ab. Nennt man wieder die ganze freie Energie des Systems ψ, so hat man

$$\psi = \psi' + M_1 (1 - x) P_1 + M_2 x P_2.$$

Und der Bedingung, dass

$$\int \frac{\psi}{v} \cdot d k = \iiint \frac{\psi' + M_1 (1 - x) P_1 + M_2 x P_2}{v} d\alpha\, d\beta\, d\gamma$$

ein Minimum sei, muss Genüge geschehen, während

$$\iiint \frac{M_1 (1 - x)}{v} d\alpha\, d\beta\, d\gamma = C_1 \quad \text{und} \quad \iiint \frac{M_2 x}{v} d\alpha\, d\beta\, d\gamma = C_2.$$

Nach den Regeln der Variationsrechnung kann man den Nebenbedingungen Rechnung tragen, indem man die Bedingungen bestimmt, welche den Werth

$$\iiint \frac{\psi - \mu_1 M_1 (1 - x) - \mu_2 M_2 x}{v} d\alpha\, d\beta\, d\gamma$$

zu einem Minimum machen, wo μ_1 und μ_2 zwei neue Constanten sind. Der Factor von $d\alpha\ d\beta\ d\gamma$ ist eine Function von x, v, α, β und γ. Doch nur die Differentialquotienten in Bezug auf x und v (α, β und γ constant gesetzt) sind gleich Null zu setzen. Man hat demnach:

$$\frac{\partial \left[\frac{\psi' - M_1 (1 - x)(\mu_1 - P_1) - M_2 x (\mu_2 - P_2)}{v}\right]}{\partial v_{x \alpha \beta \gamma}} = 0 \qquad \text{(I)}$$

und

$$\frac{\partial \left[\frac{\psi' - M_1 (1 - x)(\mu_1 - P_1) - M_2 x (\mu_2 - P_2)}{v}\right]}{\partial x_{v \alpha \beta \gamma}} = 0. \qquad \text{(II)}$$

Daraus folgt, dass der Werth

$$\frac{\psi' - M_1 (1 - x)(\mu_1 - P_1) - M_2 x (\mu_2 - P_2)}{v}$$

weder von x noch von v abhängen kann, d. h. dass man

$$\psi' - M_1 (1 - x)(\mu_1 - P_1) - M_2 x (\mu_2 - P_2) = - v f(\alpha, \beta, \gamma)$$

hat, während nach (I) sein muss:

$$\left(\frac{\partial \psi'}{\partial v}\right)_x = -f(\alpha, \beta \gamma),$$

und daher $$p = f(\alpha, \beta, \gamma),$$
und nach (II):

$$\left(\frac{\partial \psi'}{\partial x}\right)_v = M_2(\mu_2 - P_2) - M_1(\mu_1 - P_1).$$

Die Berechnung der Abschnitte, welche die Berührungsebene an der Fläche ψ' von der ψ-Axe abschneidet und von einer parallelen, durch den Punkt $x = 1$ und $v = 0$ gehenden Gerade, nämlich der Werthe

$$\psi' - x\left(\frac{\partial \psi'}{\partial x}\right)_v - v\left(\frac{\partial \psi'}{\partial v}\right)_x$$

und

$$\psi' + (1 - x)\left(\frac{\partial \psi'}{\partial x}\right)_v - v\left(\frac{\partial \psi'}{\partial v}\right)_x,$$

giebt für den ersten Abschnitt $M_1(\mu_1 - P_1)$, für den zweiten $M_2(\mu_2 - P_2)$. Kennt man demnach für einen Punkt des vom Gemenge eingenommenen Raumes die zugehörige Phase, so findet man die zu jedem anderen Punkt gehörige Phase, indem man die Abschnitte jener beiden Geraden durch die Berührungsebene um $M_1 P_1$ und $M_2 P_2$ vermindert und durch die so erhaltenen beiden Punkte an die Fläche ψ' eine neue Berührungsebene legt. Der Berührungspunkt derselben ergiebt die gesuchte Phase. Diese Construction hat zur Voraussetzung, dass am ersten Punkte die Potentiale P_1 und P_2 gleich Null sind. Auf diese Weise findet man auch x, welches die Zusammensetzung des Gemenges angiebt, sowie den Druck, welchen dieses ausübt. Analytisch wird diese Eigenschaft durch die Gleichung dargestellt:

$$\psi' - x\left(\frac{\partial \psi'}{\partial x}\right)_v + pv + M_1 P_1 = C_1, \tag{III}$$

$$\psi' + (1 - x)\left(\frac{\psi \partial}{\partial x}\right)_v + pv + M_2 P_2 = C_2. \tag{IV}$$

Differenzirt man die Gleichung (III), so folgt:

$$\partial \psi' - \left(\frac{\partial \psi'}{\partial x}\right)_v dx + p\,dv + v\,dp - x\,d\left(\frac{\partial \psi'}{\partial x}\right)_v + M_1\,dP_1 = 0.$$

Da die Summe der drei ersten Glieder gleich Null, und da

$$d\left(\frac{\partial \psi'}{\partial x}\right)_v = - M_2\, d P_2 + M_1\, d P_1$$

ist, so wird die Gleichung einfach:

$$v\, dp = - \{M_1 (1 - x)\, d P_1 + M_2\, x\, d P_2\}, \qquad \text{(V)}$$

woraus man $\left(\frac{\partial p}{\partial \alpha}\right)_{\beta\gamma}$, $\left(\frac{\partial p}{\partial \beta}\right)_{\alpha\gamma}$, $\left(\frac{\partial p}{\partial \gamma}\right)_{\alpha\beta}$, d. h. die bekannten Gleichungen der Hydrostatik ableiten kann.

Ebenso kann man die Aenderungen der Zusammensetzung, d. h. die Werthe von dx als Function der Raumkoordinaten darstellen, indem man $d\left(\frac{\partial \psi'}{\partial x}\right)_v$ entwickelt. Man findet (IV):

$$\left\{\frac{\partial^2 \psi'}{\partial x^2} - \frac{\left(\frac{\partial^2 \psi'}{\partial x \partial v}\right)^2}{\frac{\partial^2 \psi'}{\partial v^2}}\right\} dx + \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_p dp = - M_2\, d P_2 + M_1\, d P_1. \qquad \text{(VI)}$$

Als Specialfall setzen wir $P_1 = 0$; die äusseren Kräfte wirken somit nur auf den zweiten Stoff. Man hat alsdann:

$$v\, dp = - M_2\, x\, d P_2,$$

und

$$\left\{\frac{\partial^2 \psi'}{\partial x^2} - \frac{\left(\frac{\partial^2 \psi'}{\partial x \partial v}\right)^2}{\frac{\partial^2 \psi'}{\partial v^2}}\right\} dx = - M_2\, d P_2 \left\{1 - \frac{x}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_p\right\}. \qquad \text{(VII)}$$

Ist x sehr klein, so reducirt sich der Factor von dx auf $\frac{MRT}{x(1-x)}$, und man kann setzen:

$$\frac{MRT\,dx}{x(1-x)} = - M_2\, d P_2,$$

oder

$$MRT \log \frac{x}{1-x} = K - M_2 P_2.$$

Eliminirt man dP_2 und führt dp ein, so erhält man denselben Werth, den der osmotische Druck hat, nämlich:

$$\frac{MRT\,dx}{x(1-x)} = \frac{v}{x}\, dp,$$

oder

$$\Delta p = \frac{MRT\,\Delta x}{v}.$$

Diese Gleichung kann folgendermaassen ausgesprochen werden: „Ist in Folge der Wirkung äusserer Kräfte auf einen der Stoffe,

aus denen ein Gemenge besteht, ein Unterschied der Concentrationen an zwei sich berührenden Punkten gleich Δx, so entsteht ein Druckunterschied, welcher — für geringe Concentrationen — gleich dem Druck ist, welchen eine Anzahl Δx von Molekeln im gasförmigen Zustande gegen die Wände eines Gefässes ausüben würde, dessen Volum v ist."

§ 17. Vergleicht man den Werth von $\frac{dp}{dx}$, welcher sich aus der Gleichung (VII) ergiebt, nämlich

$$\left\{\frac{\partial^2 \psi'}{\partial x^2} - \frac{\left(\frac{\partial^2 \psi'}{\partial x \partial v}\right)^2}{\frac{\partial^2 \psi'}{\partial v^2}}\right\} = \frac{dp}{dx}\left\{\frac{v}{x} - \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_p\right\}$$

und den Werth von $\frac{dp'}{dx'}$, welcher früher für den Fall gefunden wurde, dass man von zwei koexistirenden Phasen (Flüssigkeit und Gas) zu zwei anderen, wenig verschiedenen übergeht, nämlich

$$\left\{\frac{\partial^2 \psi'}{\partial x^2} - \frac{\left(\frac{\partial^2 \psi'}{\partial x \partial v}\right)^2}{\frac{\partial^2 \psi'}{\partial v^2}}\right\} = \frac{dp'}{dx'_1}\left\{\frac{v_2 - v_1}{x_2 - x_1} - \left(\frac{\partial v_1}{\partial x'_1}\right)_p\right\},$$ [1]

so ergiebt sich für $x = x_1$:

$$\frac{dp}{dx_1}\left\{\frac{v_1}{x_1} - \left(\frac{\partial v_1}{\partial x_1}\right)_p\right\} = \frac{dp'}{dx'_1}\left\{\frac{v_2 - v_1}{x_2 - x_1} - \left(\frac{\partial v_1}{\partial x'_1}\right)_p\right\}. \qquad \text{(VIII)}$$

Indem man $dx_1 = dx'_1$ setzt, kann man aus dieser Gleichung das Verhältniss der Drucke ableiten, welche in jedem einzelnen Falle angewendet werden müssen, um von dem einen Concentrationszustand zum andern überzugehen.

Die Gleichung vereinfacht sich ungemein, wenn man x selbst sehr klein setzt. Man erhält dann

$$v_1\, dp = v_2\, dp' \frac{x_1}{x_2 - x_1}.$$

Ist der zweite Stoff von der Beschaffenheit, dass er nicht in Dampf übergeht, so ist $x_2 = 0$, und die Gleichung wird:

$$v_1\, dp = -\, v_2\, dp',$$

wo v_1 ein Flüssigkeitsvolum, v_2 ein Gasvolum darstellt; $-\frac{dp'}{dx}$

---

[1]) Siehe die Gleichungen A, Seite 13.

ist die Erniedrigung des Druckes für eine moleculare Menge und $\frac{dp}{dx}$ die oben erklärte Grösse. Ist x sehr klein, so erhält $\frac{dp'}{dx}$ eine sehr einfache Gestalt. Man kann dann nämlich setzen:

$$\frac{\partial^2 \psi'}{\partial x^2} - \frac{\left(\frac{\partial^2 \psi'}{\partial x \partial v}\right)^2}{\frac{\partial^2 \psi'}{\partial v^2}} = \frac{MRT}{x(1-x)},$$

oder

$$(x_2 - x_1)\frac{MRT}{x_1(1-x_1)} = \frac{dp'}{dx'_1} v_2.$$

Da aber v_2 ein Gasvolum darstellt, und da $MRT = p' v_2$, so kann man ferner schreiben:

$$p' \frac{x_2 - x_1}{x_1} = \frac{dp'}{dx_1}.$$

Geht der zweite Stoff nicht in Dampf über, und ist demgemäss $x_2 = 0$, so hat man:

$$\frac{dp'}{dx} = -p'.$$

Diese Gleichung drückt die bekannte Regel für die Erniedrigung des Druckes aus, welche die Stoffe hervorbringen, die nicht in die gasförmige Phase übergehen:

„Die Druckverminderung für eine Anzahl Δx von Molekeln beträgt $p \Delta x$.“

Man sieht aber, dass, sowie x_2 nicht gleich Null, oder wenigstens in Bezug auf x_1 unmerklich ist, die Regel falsch ist; — es kann selbst Druckvermehrung statt der Verminderung eintreten.

Die oben dargelegten Betrachtungen gestatten die Umstände anzugeben, welche bestimmen, ob x_2 gleich Null sein kann.

Die Gleichheit von $\left(\frac{\partial \psi'}{\partial x}\right)_v$ für die zwei Phasen ergiebt:

$$MRT \log \frac{x_1}{1-x_1} + MRT \frac{\frac{\partial b}{\partial x}}{v_1 - b} - \frac{\partial a}{\partial x} \cdot \frac{1}{v_1} =$$

$$= MRT \log \frac{x_2}{1-x_2} + \frac{MRT \frac{\partial b}{\partial x}}{v_2 - b} - \frac{\frac{\partial a}{\partial x}}{v_2},$$

oder

$$M R T \log\left(\frac{x_1}{1-x_1}\cdot\frac{1-x_2}{x_2}\right) = \frac{\partial a}{\partial x}\cdot\frac{1}{v_1} - M R T \frac{\frac{\partial b}{\partial x}}{v_1 - b}.$$

Damit $\frac{x_1}{x_2}$ sehr gross sei, muss $\frac{\partial a}{\partial x}$ einen sehr bedeutenden positiven Werth haben, oder $a_{1\cdot 2}$ sehr viel grösser sein als a_1. Ein Werth von x_2, welcher genau gleich Null wäre, ist ebensowenig mit dieser Theorie vereinbar, wie die Existenz eines Stoffes, welcher absolut nichtflüchtig wäre, es mit den bisherigen Moleculartheorien ist.

§ 18. Die Fälle, wo einer der beiden Stoffe der Bedingung unterworfen ist, dass er, sei es vollständig oder theilweise, einen bestimmten Raum einnimmt, während der andere Stoff nach den Bedingungen des Gleichgewichts sich frei im ganzen Raume verbreiten kann, lassen sich nach dieser Theorie behandeln, wenn man eine der beiden Bedingungen unbestimmt lässt, welchen die Punkte, in denen die Berührungsebene die beiden ψ-Axen trifft, genügen müssen. Sei der von uns als erster bezeichnete Stoff der, welcher sich frei im ganzen Raume verbreiten kann. Der Abschnitt, welcher die Berührungsebene von der ersten ψ-Axe abtrennt, nämlich $\mu_1 M_1$, wird dann derselbe für die beiden Theile des Raumes sein, während $\mu_2 M_2$ in beiden verschiedene Werthe haben kann. Es sei die erste Phase und die Zusammensetzung der zweiten gegeben. Man hat alsdann nur an die Fläche ψ eine Berührungsebene zu legen, welche von der ersten ψ-Axe einen Theil, gleich dem von der Berührungsebene für die erste Phase abgeschnitten, abtrennt, während ausserdem der Berührungspunkt zur Ordinate den Werth x hat, welcher die gegebene Zusammensetzung ausdrückt. Die Stellung der Ebene giebt dann an, um wie viel der Werth von p von dem der gegebenen Phase abweichen muss.

Sei für die erste Phase $x = 0$, und $p_1 - \Delta p_1$ der Druck, welch letzterer kleiner als der Dampfdruck p_1 der Flüssigkeit sein soll. Bezeichnen wir mit A den Axenabschnitt ψ für $x = 0$ und $\Delta p_1 = 0$. Man hat für die erste Phase:

$$M_1 \mu_1 = A - v_2 \Delta p_1.$$

Die zweite Phase sei eine flüssige, für welche $x = x_1$; auch

nehmen wir an, dass der Druck Δp_2 grösser sei als der Dampfdruck der Flüssigkeit, und dass das Volum v_1 betrage.

Aus

$$v_1 \Delta p_2 = \Delta \mu_1 M_1 + x_1 \Delta (\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1)$$

folgt:

$$\mu_1 M_1 = A + v_1 \Delta p_2 - x_1 \Delta (\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1),$$

oder

$$v_1 \Delta p_2 + v_2 \Delta p_1 = x_1 \Delta (\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1). \qquad (A)$$

Der Werth von $x_1 \Delta(\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1)$ lässt sich mit Hilfe der beiden Gleichungen erlangen, welche sich auf die Koexistenz der flüssigen und gasförmigen Phase beziehen, nämlich, wenn Δp die Erniedrigung des Druckes ist:

$$- v_2 \Delta p = \Delta \mu_1 M_1 + x_2 \Delta (\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1)$$

und

$$- v_1 \Delta p = \Delta \mu_1 M_1 + x_1 \Delta (\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1),$$

oder

$$(v_2 - v_1) \Delta p = (x_1 - x_2) \Delta (\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1),$$

und wenn der zweite Stoff dem Dampfe nicht beigemengt ist:

$$(v_2 - v_1) \Delta p = x_1 \Delta (\mu_2 M_2 - \mu_1 M_2).$$

Ebenso wird die Gleichung (A):

$$v_1 \Delta p_2 + v_2 \Delta p_1 = (v_2 - v_1) \Delta p,$$

oder

$$v_1 (\Delta p_2 + \Delta p) = v_2 (\Delta p - \Delta p_1). \qquad (B)$$

Sei $\Delta p_1 = \Delta p$, so hat man $\Delta p_2 = - \Delta p$; zwischen den beiden Theilen des Raumes findet somit kein Druckunterschied statt.

Es sei $\Delta p_1 = 0$; dann ist:

$$v_1 \Delta p_2 = (v_2 - v_1) \Delta p.$$

Dies tritt ein, wenn ausser der Lösung im übrigen Theil des Raumes sich das Lösungsmittel in reinem Zustande unter dem Druck des gesättigten Dampfes, sei es als Dampf, sei es als Flüssigkeit, befindet. Diese Grösse ist der von van't Hoff entdeckte „osmotische Druck“.

Wenn Δp_2 kleiner als

$$\frac{v_2 - v_1}{v_1} \Delta p,$$

aber immer noch positiv ist, so findet Gleichgewicht statt, wenn die erste Phase eine gasförmige ist, deren Druck kleiner

ist als der des gesättigten Dampfes, aber grösser als der Dampfdruck in Gegenwart der freien Lösung.

Die Gleichung (B) kann in die Form

$$v_1(\Delta p_2 + \Delta p_1) = (v_2 - v_1)(\Delta p - \Delta p_1)$$

gebracht werden. Da $\Delta p_2 + \Delta p_1$ den Unterschied des Druckes in den beiden Theilen des Raumes, und $\Delta p - \Delta p_1$ den Ueberschuss des Druckes im freien Raume über den Druck des gesättigten Dampfes darstellt, so folgt, dass beide Unterschiede in gleichem Verhältniss sich ändern müssen. Doch ist die letzte Beziehung nur gültig, wenn die Unterschiede klein bleiben, weil nur unter diesen Bedingungen v_2 als constant angesehen werden darf.

Anhang, enthaltend einige Bemerkungen über den Gang der Spinodalcurve.

§ 19. Die Gleichung der Projektion der Spinodalcurve der Fläche (ψ, x, v) ist durch die Bedingung gegeben:

$$\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}\right)_v \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}\right)_x - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}\right)^2 = 0,$$

welche nach unseren Annahmen auf die nachstehende Beziehung führt:

$$\left\{\frac{MRT}{x(1-x)} + \frac{MRT}{v-b}\frac{\partial^2 b}{\partial x^2} + \frac{MRT}{(v-b)^2}\left(\frac{\partial b}{\partial x}\right)^2 - \frac{1}{v}\frac{\partial^2 a}{\partial x^2}\right\} \times$$
$$\times \left\{\frac{MRT}{(v-b)^2} - \frac{2a}{v^3}\right\} - \left\{\frac{MRT}{(v-b)^2}\cdot\frac{\partial b}{\partial x} - \frac{1}{v^2}\frac{\partial a}{\partial x}\right\}^2 = 0, \qquad (A)$$

oder

$$\left\{\frac{MRT}{x(1-x)} + \frac{MRT}{v-b}\frac{\partial^2 b}{\partial x^2} - \frac{1}{v}\frac{\partial^2 a}{\partial x^2}\right\}\left\{\frac{MRT}{(v-b)^2} - \frac{2a}{v^3}\right\} -$$
$$- \frac{2MRT}{(v-b)^2}\frac{1}{v^2}\frac{\partial b}{\partial x}\left[\frac{a}{v}\frac{\partial b}{\partial x} - \frac{\partial a}{\partial x}\right] - \frac{1}{v^4}\left(\frac{\partial a}{\partial x}\right)^2 = 0.$$

Für $x = 0$ und $x = 1$ wird die Gleichung durch Punkte befriedigt, für welche man gleichzeitig hat:

$$\frac{MRT}{(v-b)^2} - \frac{2a}{v^3} = 0,$$

d. h. durch die Inflexionspunkte der Curven ψ der isolirten Stoffe. Man hat auf diese Weise vier Punkte bestimmt, welche auf der v-Axe und auf der Parallelen zu ihr in der Entfernung $x = 1$ liegen.

Um zu untersuchen, ob die Curve $v = b_x$ Punkte der Spinodalcurve enthält, bemerken wir zuerst, dass dies nur möglich ist, wenn $\frac{\partial^2 b}{\partial x^2}$ nicht von Null verschieden ist. Denn die zweite der Gleichungen (A) reducirt sich, nach der Multiplication mit $(v - b)^3$, für $v = b$ auf

$$M^2 R^2 T^2 \frac{\partial^2 b}{\partial x^2} = 0.$$

Wenn thatsächlich im Grenzfall, wie das wahrscheinlich ist, das Volum des Gemenges sich dem der Molekeln nähert, d. h. dem Werthe $\{b_1 (1 - x) + b_2 x\}$, so verschwindet $\frac{\partial^2 b}{\partial x^2}$. Was den Ausdruck für b_x anlangt, zu welchem die Theorie für grosse Volume führt, nämlich

$$b_x = b_1 (1 - x)^2 + 2 b_{1 \cdot 2} x (1 - x) + b_2 x^2,$$

so kann er geschrieben werden:

$$b_x = b_1 (1 - x) + b_2 x + (2 b_{1 \cdot 2} - b_1 - b_2) x (1 - x),$$

und man sieht, dass $\frac{\partial^2 b}{\partial x^2} = 0$ wird, wenn man $2 b_{1 \cdot 2} = b_1 + b_2$ setzen kann.

In diesem Falle verlangt die Frage, ob die Curve $v = b_x$ Punkte enthält, welche der Spinodalcurve angehören, eine besondere Untersuchung.

Multiplicieren wir die zweite Gleichung A mit $(v - b)^2$ und setzen dann $v = b$, so haben wir:

$$\frac{MRT}{x(1-x)} - \frac{1}{b}\frac{\partial^2 a}{\partial x^2} + \frac{2}{b^2}\frac{\partial b}{\partial x}\frac{\partial a}{\partial x} - \frac{2a}{b^3}\left(\frac{\partial b}{\partial x}\right)^2 = 0,$$

oder

$$\frac{MRT}{x(1-x)} = \frac{\partial^2 \frac{a}{b}}{\partial x^2}.$$

Die Werthe von x, welche diese Gleichung befriedigen, zeigen die Punkte an, an welchen die Spinodalcurve der Geraden $v = b$ begegnet.

Die Bedingung, dass zwei Durchschnittspunkte zusammenfallen, führt zu der Gleichung

$$b_x (1 - 2x) = 3x(1 - x)\frac{\partial b_x}{\partial x},$$

oder

$$\left(\frac{x}{1-x}\right)^2 + 2\frac{b_2 - b_1}{b_2}\frac{x}{1-x} - \frac{b_1}{b_2} = 0,$$

welche eine positive Wurzel hat, nämlich für $b_2 > b_1$:

$$\frac{x}{1-x} = \frac{-(b_2 - b_1) + \sqrt{b_1^2 + b_2^2 - b_1 b_2}}{b_2},$$

oder

$$x = \frac{b_2 - \sqrt{b_1^2 + b_2^2 - b_1 b_2}}{b_2 - b_1}$$

und

$$1 - x = \frac{-b_1 + \sqrt{b_1^2 + b_2^2 - b_1 b_2}}{b_2 - b_1}.$$

Die Gleichung

$$\frac{MRT}{x(1-x)} = \frac{\partial^2 \frac{a}{b}}{\partial x^2}$$

lässt sich auf die folgende zurückführen

$$MRT = 2b_1^2 b_2^2 \left\{\frac{a_1}{b_1^2} + \frac{a_2}{b_2^2} - \frac{2a_{1\cdot 2}}{b_1 b_2}\right\} \frac{x(1-x)}{b_x^3}. \qquad (a)$$

Setzt man in das zweite Glied den Werth von x, welcher der Koincidenz der Durchschnittspunkte entspricht, so giebt die Gleichung den Werth T, für welchen die Spinodalcurve die Curve $v = b$ berührt. Für kleinere Werthe von T findet ein Durchschnitt statt; für grössere Werthe enthält die Fläche ψ nicht den Faltenpunkt und somit auch nicht die zweite Falte. Somit existirt für den Fall $\frac{\partial^2 b}{\partial x^2} = 0$ eine Temperatur, oberhalb welcher die beiden Stoffe sich vollständig mischen. Diese Temperatur, welche man die „kritische Temperatur der vollständigen Mischung“ nennen könnte, fällt auf den absoluten Nullpunkt, wenn

$$\frac{a_1}{b_1^2} + \frac{a_2}{b_2^2} - \frac{2a_{1\cdot 2}}{b_1 b_2} \leqq 0.$$

Setzen wir

$$\frac{a_1}{b_1^2} + \frac{a_2}{b_2^2} - \frac{2a_{1\cdot 2}}{b_1 b_2} + k = 0,$$

wo k positiv ist und bis Null abnehmen kann, so finden wir:

$$\frac{b_2}{b_1} = \frac{a_{1\cdot 2} \pm \sqrt{a_{1\cdot 2}^2 - a_1(a_2 + k)}}{a_1}.$$

Der kleinste Werth von $a_{1\cdot 2}$, welcher bei jeder Temperatur eine vollständige Vermischung gestattet, ist also:

$$a_{1\cdot 2} = \sqrt{a_1 a_2}.$$

Man sieht, dass für $2\,a_{1\cdot 2} < a_1 + a_2$ sich die beiden Stoffe vollständig mischen können, welches auch die Temperatur sei. Sowie jedoch $a_{1\cdot 2}$ unter $\sqrt{a_1 a_2}$ fällt, kann die Mischung nur oberhalb einer bestimmten Temperatur erzielt werden.

§ 20. Man kann dem Ausdruck

$$\frac{a_1}{b_1^2} + \frac{a_2}{b_2^2} - \frac{2\,a_{1\cdot 2}}{b_1 b_2}$$

eine ziemlich einfache Deutung geben. Betrachten wir die Trennungsfläche der beiden nicht gemischten Flüssigkeiten beim absoluten Minimum des Volumens. Die Grössen $\frac{a_1}{b_1^2}$ und $\frac{a_2}{b_2^2}$ stellen dann die Kräfte dar, welche die Molekeln verhindern, durch die Trennungsfläche zu gehen, während $2\frac{a_{1\cdot 2}}{b_1 b_2}$ die Kraft darstellt, welche den Durchgang befördert. Ist keine Molecularbewegung vorhanden, so entspricht die Gleichung

$$\frac{a_1}{b_1^2} + \frac{a_2}{b_2^2} - \frac{2\,a_{1\cdot 2}}{b_1 b_2} = 0$$

dem Gleichgewicht dieser Kräfte. Doch genügt die geringste Molecularbewegung, um den Durchgang der Molekeln durch die Trennungsfläche und somit die Vermischung der Flüssigkeiten hervorzurufen. Für positive Werthe von

$$\frac{a_1}{b_1^2} + \frac{a_2}{b_2^2} - \frac{2\,a_{1\cdot 2}}{b_1 b_2}$$

muss die Molecularbewegung ein bestimmtes Maass überschreiten, um die Mengung zu bewirken. Die Gleichung (a) oder

$$MRT = 2\,b_1^2 b_2^2 \left(\frac{a_1}{b_1^2} + \frac{a_2}{b_2^2} - \frac{2\,a_{1\cdot 2}}{b_1 b_2}\right) f(b_1 b_2)$$

ergiebt die Temperatur, welche der erforderlichen Molecularbewegung entspricht.

Die Gleichung (a) gestattet noch eine andere einfache Deutung. Die Grösse $-\frac{a_x}{b_x}$ stellt die potentielle Energie dar, welche das Gemenge beim absoluten Minimum seines Volums besitzt. Für die nicht gemengten Stoffe sind

$$-(1-x)\frac{a_1}{b_1} \quad \text{und} \quad -x\frac{a_2}{b_2}$$

dieselben Grössen. Daraus folgt, dass

$$-\frac{a_x}{b_x} + (1-x)\frac{a_1}{b_1} + x\frac{a_2}{b_2}$$

die Zunahme der potentiellen Energie angiebt, welche durch die Mengung hervorgebracht wird. Ist sie negativ, so erfolgt die Mengung von selbst, ohne Dazwischenkunft einer Molecularbewegung, d. h. bei jeder, auch bei der niedrigsten Temperatur.

Da

$$\frac{a_x}{b_x} = \frac{a_1(1-x)^2 + 2\,a_{1\cdot 2}\,x(1-x) + a_2 x^2}{b_1(1-x) + b_2 x} =$$

$$= (1-x)\frac{a_1}{b_1} + x\frac{a_2}{b_2} + \frac{x(1-x)}{b_1(1-x)+b_2 x}\left\{\frac{2\,a_{1\cdot 2}}{b_1 b_2} - \frac{a_1}{b_1^2} - \frac{a_2}{b_2^2}\right\} b_1\, b_2\,,$$

so ist der letzte Theil des letzten Gliedes der Energieverlust, welcher durch die Mengung beider Stoffe bedingt wird.

Ein positiver Werth von

$$\frac{a_1}{b_1^2} + \frac{a_2}{b_2^2} - \frac{2\,a_{1\cdot 2}}{b_1 b_2}$$

zeigt ebenso, dass die Mengung unter Zunahme der potentiellen Energie erfolgt; sie muss somit durch die Molecularbewegung hervorgebracht werden, und die Gleichung (a) giebt die untere Grenze der dazu erforderlichen Temperatur an. Es wird überflüssig sein, zu bemerken, dass die vorstehenden Betrachtungen sich auf die Bildung eines vollständigen Gemenges beziehen; eine theilweise Mengung muss bei jeder Temperatur stattfinden.

§ 21. Wenn man den zweiten Differentialquotienten von b nach x gleich Null setzen kann, so kann die Gleichung der Spinodalcurve wie folgt geschrieben werden:

$$MRTv^3 - 2\,a(v-b)^2 = \frac{\dfrac{x(1-x)}{2\,a}\left(v\dfrac{\partial a}{\partial x} - 2\,a\dfrac{\partial b}{\partial x}\right)^2}{1 - \dfrac{x(1-x)}{2\,a\,MRTv}\left(2\,a\dfrac{\partial^2 a}{\partial x^2} - \left(\dfrac{\partial a}{\partial x}\right)^2\right)}\,. \quad (1)$$

Der Factor im Nenner

$$2\,a\frac{\partial^2 a}{\partial x^2} - \left(\frac{\partial a}{\partial x}\right)^2$$

hat einen von x unabhängigen Werth, nämlich $4(a_1 a_2 - a_{1\cdot 2}^2)$. In dem besonderen Falle, dass $a_1 a_2 = a_{1\cdot 2}^2$, ist die Gleichung (1) vom dritten Grade in Bezug auf v. Von den drei Werthen von v, welche somit gegebenen Werthen von x und T entsprechen, giebt es indessen einen, welcher ausserhalb der Fläche ψ belegen ist, weil er $v < b$ ergiebt. Setzt man $x = 0$

oder $x = 1$, d. h. macht man das erste Glied der Gleichung gleich Null, so erhält man für einen einheitlichen, nicht zerlegbaren Stoff drei Werthe von v, welche den Koëfficienten $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$ gleich Null machen. Einer dieser Werthe ist reell, aber $< b$, und entspricht somit keinem möglichen Falle. Die beiden anderen sind reell für Temperaturen unterhalb der kritischen, imaginär oberhalb derselben.[1]) Die reellen Wurzeln der Gleichung (1) liegen ausserhalb der Wurzeln der Gleichung, welche man beim Verschwinden des zweiten Gliedes erhält, und zwar um so mehr, je mehr letzteres zunimmt. Der Werth dieses zweiten Gliedes, welches für $x = 0$ und $x = 1$ Null ist, erreicht in der Mitte des Gebietes ein Maximum, welches indessen mit $x = \frac{1}{2}$ nicht zusammenfällt.

Für $a_1 . a_2 < a_{1 \cdot 2}^2$ wird die Gleichung vom vierten Grade in v, indessen ist die neue Wurzel negativ und hat daher für unsere Aufgabe keinerlei Bedeutung. Da der Nenner des zweiten Gliedes einen Werth > 1 hat, nähern sich die beiden Zweige der Binodalcurve, mit anderen Worten, sie entfernen sich weniger von den beiden Zweigen, die durch die Projectionen der Inflexionspunkte der senkrechten Durchschnitte der Fläche gebildet werden. In diesem Falle bilden also die beiden Zweige der Binodalcurve Curven, welche das Gebiet ohne besonders ausgeprägte Inflexionen nach der Seite der kleinen Volume durchschreiten. Daraus folgt, dass die Fläche nur eine Falte aufweist.

Wenn im Gegentheil $a_1 a_2 > a_{1 \cdot 2}^2$ und daher das zweite Glied des Nenners wegen seines Zeichens negativ bleibt, so kann das zweite Glied der Gleichung (1) einen erheblichen Werth erhalten und die beiden Zweige können sich beträchtlich von einander entfernen. Die Trennung spricht sich besonders deutlich an der Seite der kleinen Volume aus, die Spinodalcurve kann die Gerade $v — b$ schneiden und alsdann tritt nothwendigerweise die zweite Falte auf.

Obwohl demnach das Zeichen von $a_1 a_2 — a_{1 \cdot 2}^2$ von vorwiegendem Einfluss auf die Gestaltung der Fläche erscheint,

[1]) Die kritische Temperatur eines einheitlichen Stoffes ist nach unserer Bezeichnungsweise gegeben durch $MRT \frac{8}{27} \frac{a_x}{b_x}$.

und obwohl z. B. die Zahl der Wurzeln $v > 0$ der Gleichung vierten Grades in v nach dem Werthe dieses Binoms veränderlich ist, lässt eine eingehendere Untersuchung erkennen, dass für die Zweige der auf die Ebene xv projicirten Binodalcurve, welche uns vom practischen Standpunkte aus interessiren können, weil sie die Projectionen der reellen Punkte der Fläche ψ sind, das Zeichen von

$$\frac{\partial^2 \frac{a}{b}}{\partial x^2}$$

ein noch wichtigeres Kennzeichen abgiebt.

Bei tiefen Temperaturen, und wenn $a_1 a_2 > a_{1\cdot 2}^2$, kann zwischen den beiden genannten Zweigen eine geschlossene Curve existiren, welche die Punkte anzeigt, oberhalb deren die Fläche nach allen Seiten concav ist.

Sowie die Temperatur über die kritische Temperatur eines der beiden Stoffe hinausgeht, umfasst die Spinodalcurve nicht mehr die ganze Breite des Gebietes; man kann ihre äussersten Grenzen finden, indem man die Punkte aufsucht, für welche die Gleichung (1) ergiebt:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right) = \infty.$$

Die auf S. 153 meiner Schrift „Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes“ verzeichneten Beobachtungen können durch den Gang der Spinodalcurve in diesem Falle erklärt werden. Es zeigt sich dann aber, dass in diesem Falle die beiden Falten, welche wir in der Fläche unterschieden haben, in Bezug auf ihre Bildungsweise anders angesehen werden müssen. Wenn die kritische Temperatur des Gemenges (bestimmt durch den Werth von $\frac{a}{b}$) regelmässig von einem Stoffe zum anderen abnimmt, so bilden sie sich folgendermaassen. Es sei $T_{k_2} > T_{k_1}$. Für einen Werth von T, welcher etwas unter T_{k_2} liegt, bildet sich für $v = 3\,b_1$ eine Falte, deren Faltenpunkt bei fallender Temperatur sich nicht nur in der Richtung der Falte verschiebt, sondern auch noch, z. B. im Falle eines Gemenges von CO^2 und ClH, nach der Seite der kleinen Volume abweicht.

In der Fig. 5 ist die voll ausgezogene Linie, die Binodalcurve und die punktirte die Spinodalcurve für eine Temperatur, welche sich dem Werthe T_{k_1} zu nähern beginnt. Auch in diesem Falle kann man die koexistirenden Phasen finden, indem man jedesmal eine Doppeltangentialebene legt. Die Punkte A und B bilden das erste Paar zusammengehöriger Punkte. Während aber auf der Seite von A die aufeinander folgenden Punkte sich nahe bleiben, entfernen die auf der Seite von B befindlichen sich bald merklich. Von beiden Seiten treffen sich die Punkte in C. Beim Punkte P, wo die Tangente an der Binodalcurve parallel der Volumaxe ist, liegt die Grenze der Gemenge, welche bei der gegebenen Temperatur

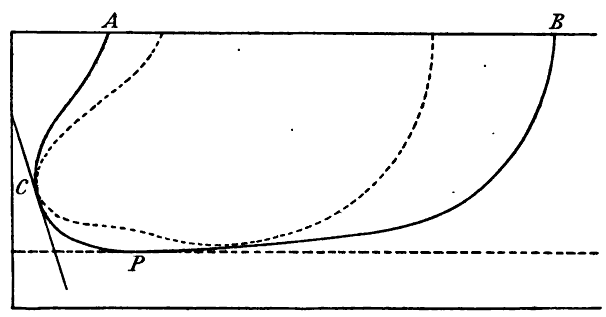


Fig. 5.

zwei verschiedene Phasen bilden können. Der Punkt P stellt die Phase dar, welche man den kritischen Punkt des Gemenges nennt. Doch genügt diese Temperatur keineswegs dem Werth $\frac{8}{27}\frac{a}{b}$. Für diesen letzteren Werth kann der Punkt P sogar in das Gebiet der labilen Zustände fallen.

Der Punkt P wird bestimmt, indem man in die Gleichung

$$\frac{dp}{dx}\left\{\frac{v_2 - v_1}{x_2 - x_1} - \left(\frac{\partial v_1}{\partial x_1}\right)_p\right\} > 0$$

die Bedingung einführt:

$$\frac{v_2 - v_1}{x_2 - x_1} = \left(\frac{\partial v_1}{\partial x_1}\right)_p,$$

woraus

$$\frac{dp}{dx} = \infty.$$

Bei dieser Temperatur aber, oder bei einer tieferen, in der Nachbarschaft von P, hat sich bereits eine seitliche Abweichung gebildet, und schon bevor die Temperatur auf T_{k_1} gesunken ist, hat sich der Faltenpunkt auf der ersten Binodalcurve gezeigt. Die Gestalt, welche für sehr niedrige Temperaturen das Aussehen einer einzigen Falte hat, ist in Wirklichkeit eine doppelte Falte, wobei die zweite Falte nur einen Theil der ersten bildet.

Wenn $\frac{a}{b}$ einen Maximal- oder Minimalwerth hat, so wird der Fall noch verwickelter. Es kann dann geschehen, dass die Binodalcurve in zwei getrennte Theile zerfällt.

Zweites Kapitel.

Auf den vorhergehenden Seiten habe ich meine „Moleculartheorie eines Körpers, u. s. w.“, wie dieselbe im Jahre 1890 in den Arch. Neerl. **24**. p. 1—56 erschienen und, von Ostwald übersetzt, in der Zeitschr. f. physik. Chem. **5**. p. 133—173 aufgenommen ist, unverändert übergenommen. Ich hielt es für nothwendig, diese Arbeit ungeändert überzunehmen, weil die Untersuchungen, welche nach Anlass meiner Theorie über Gemenge zweier Körper von Kuenen, Verschaffelt, Hartmann, van der Lee, Quint, Cunaeus und mir selber angestellt sind, sich ganz dieser Abhandlung anschliessen, und die Citate, welche in diesen späteren Untersuchungen vorkommen, anders ihre Bedeutung verlieren würden. Ueberdies haben nähere Untersuchung und nachträgliche Ueberwiegungen keine Abänderung gebracht in den Regeln, welche ich in dieser „Moleculartheorie“ niedergelegt habe. Dennoch erkenne ich, dass die grosse Gedrängtheit, welche ich mir beim Niederschreiben zum Ziele setzte, der Deutlichkeit geschadet hat, sodass es wünschenswerth erscheint, verschiedene Punkte ausführlicher zu erläutern und in weiterem Maassstab die Folgerungen hervorzuheben. Darum werde ich in den nachfolgenden Paragraphen verschiedene Untertheile der Theorie näher erläutern und auf ihre Bedeutung aufmerksam machen. In der Hauptsache werde ich dabei den Inhalt meiner Vorträge über Thermodynamik wiedergeben, insofern es die Anwendung auf Gemenge betrifft.

§ 1.

Die Zustandsgleichung.

Die Thermodynamik lehrt, dass alle Gleichgewichtserscheinungen und alle kalorischen Grössen bei umkehrbaren Prozessen

vorhergesagt und berechnet werden können — vorausgesetzt, dass man die Zustandsgleichung für eine homogene Phase kennt. Sie besteht aus einer Reihe von Beziehungen zwischen kalorischen und thermischen Grössen, wie ich dieselben nennen werde.[1] Dieses hat zu zweierlei Versuchen geführt — entweder zum Versuch die Zustandsgleichung herzuleiten, indem man bezüglich der kalorischen Grössen gewisse Voraussetzungen machte — oder umgekehrt zum Versuch, die Zustandsgleichung unabhängig festzusetzen, und sie dann zur Bestimmung der kalorischen Grössen zu benutzen.

Die Versuche zur Herleitung der Zustandsgleichung aus kalorischen Beziehungen haben zu keinem Resultat führen können, weil es kein führendes Princip giebt zur à-prioristischen Festsetzung solcher Relationen. Und demjenigen, welcher die ganze anorganische Natur als ein grosses mechanisches Problem betrachtet (und was ist sie anders als eine unübersehbare Reihe von Gleichgewichten und Bewegungen), ist es deutlich, dass nur der andere Weg zu fruchtbaren Resultaten wird führen können. Aus mechanischen Principien wird folglich, unabhängig von anderen thermodynamischen Betrachtungen, die Zustandsgleichung gefunden werden müssen.

Folgt man dabei dem Weg, welcher auf S. 60 des ersten Theils (Nachtrag zum Kap. VI) gefolgt ist, so findet man für ein homogenes Gemenge, aus wieviel Bestandtheilen dieses auch bestehen möge, eine Gleichung von der Gestalt

$$(N + N_1)(v - b) = \tfrac{1}{3} \Sigma m V_x^2,$$

wobei natürlich alle die Fragen, welche für einen einfachen Körper nicht beantwortet sind, auch für das Gemenge unbeantwortet bleiben. Der Umstand, dass die Zustandsgleichung nicht vollständig bekannt ist, wird selbstverständlich zur Folge haben, dass auch verschiedene Fragen bezüglich der Gleichgewichtserscheinungen noch der Beantwortung harren. Längere Zeit sogar habe ich geglaubt, dass es voreilig wäre, an einer Theorie der Gemenge zu arbeiten, bevor die Fragen, welche

[1] In der Beziehung $\left(\frac{\partial Q}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ nenne ich $\left(\frac{\partial Q}{\partial v}\right)_T$ eine kalorische, und $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ eine thermische Grösse.

einen einheitlichen Körper betreffen, gelöst seien. Von diesem Gedanken bin ich zurückgekommen. Es hat sich ergeben, dass das ganze Verhalten von Gemischen qualitativ, wenn nicht quantitativ, durch die angenäherte Form der von mir angenommenen Zustandsgleichung

$$(N + N_1)(v - b) = \Sigma \tfrac{1}{3} m V_z^2$$

erklärt werden kann. Dieser Ausdruck ist auf S. 3 reducirt zu

$$\left[p + \frac{a_1(1-x)^2 + 2a_{1 \cdot 2}x(1-x) + a_2 x^2}{v^2}\right]\left[v - \left(b_1(1-x)^2 + \right.\right.$$

$$\left.\left. + 2b_{1 \cdot 2}x(1-x) + b_2 x^2\right)\right] = MRT.$$

Man vergleiche hierbei die Bemerkung, welche in Kap. III. gemacht werden wird. Es bedarf kaum der Bemerkung, dass hierbei vorausgesetzt wird, dass bei allen Verdichtungs- oder Verdünnungsgraden und bei aller Aenderung im Mischungsverhältniss keine Aenderung in der Molecülzahl eintritt — dass also weder Association, weder Dissociation, noch chemische Verbindungen stattfinden.

So lange das Gemisch in homogener Phase bleibt, verhält es sich wie ein einheitlicher Stoff, welcher einen Werth für a und b gleich a_x und b_x hätte, und gelten dafür somit alle Bemerkungen, welche im ersten Theile dieser Schrift für einen einheitlichen Stoff gemacht sind. Auch das Gesetz der übereinstimmenden Zustände muss folglich dabei angewendet werden können, und es wird also auch die Rede sein von übereinstimmender Temperatur und Druck. Nur sind, was alsdann kritische Temperatur und Druck genannt werden muss, keine Beobachtungsgrössen, ausgenommen in einem Falle, nl. im Falle eines Gemisches, welches unweit der kritischen Umstände ungeändert in Zusammensetzung überdestilliren würde. (Kap. III). Bei der Anwendung des Gesetzes der übereinstimmenden Zustände muss bei einem homogenen Gemenge als kritische Temperatur genommen werden $RT_k = \frac{8}{27}\frac{a_x}{b_x}$, als kritischer Druck $p_k = \frac{1}{27}\frac{a_x}{b_x^2}$, und als kritisches Volum $v_k = 3\,b_x$.

§ 2.

Prüfung der Zustandsgleichung an den Beobachtungen. Annäherungsgesetze für Gemische.

Auf den folgenden Seiten ist die gegebene Zustandsgleichung geprüft an Beobachtungen von Kuenen, Verschaffelt und Quint. Die Beobachtungen von Kuenen befinden sich in seiner Habilitationsschrift (Leiden 1892), die von Verschaffelt und Quint in den Versl. K. A. v. W. Amsterdam 1899, und in ihren Dissertationen (Leiden 1899 und Amsterdam 1900).

Diese Seiten sind eine Uebersetzung von drei Mittheilungen, mit der Ueberschrift „Volum- und Druckcontraction", ebenfalls zu finden in den Versl. K. A. v. W. Amst. 1899. Die Vergleichung mit den Beobachtungen von Quint ist hinzugefügt.

---

1. Die Voraussetzung Amagat's (C. R. 11. Juillet 1898), dass in einem Gemenge jedes Gas erachtet werden kann dasjenige Volum einzunehmen, welches es einzeln unter dem nämlichen Druck und bei der nämlichen Temperatur einnehmen würde, kommt überein mit der Voraussetzung, dass bei Mischung unter konstantem Druck keine Volumänderung stattfindet, und dass somit weder von positiver noch von negativer Contraction die Rede wäre. Da bei grossen Dichten (Flüssigkeiten) die Mischung im Allgemeinen mit Contraction verbunden ist, so kann der Satz, auch für geringe Dichten, nur als Annäherung gemeint sein. Für geringe Dichten kann dieser Satz an der Zustandsgleichung eines Gemenges geprüft werden.

Für eine moleculare Menge eines Gemisches, enthaltend $M_1(1-x)$ und $M_2 x$ Gewichtseinheiten, gilt:

$$pv = MRT\frac{v}{v-b_x} - \frac{a_x}{v},$$

oder angenähert:

$$pv = MRT - \frac{1}{v}(a_x - b_x MRT). \qquad (1)$$

Für jede der Komponenten würde für eine moleculare Menge gelten:

$$pv_1 = MRT - \frac{1}{v_1}(a_1 - b_1 MRT) \qquad (2)$$

und

$$pv_2 = MRT - \frac{1}{v_2}(a_2 - b_2 MRT). \qquad (3)$$

Setzen wir

$$v = v_1 (1 - x) + v_2 x + \Delta_v,$$

und berücksichtigen wir, dass

$$a_x = a_1 (1 - x)^2 + 2 a_{1 \cdot 2} x (1 - x) + a_2 x^2$$

und

$$b_x = b_1 (1 - x)^2 + 2 b_{1 \cdot 2} x (1 - x) + b_2 x^2$$

ist, so erhalten wir, wenn wir von Gleichung (1) subtrahiren die Summe von $(1 - x)$ mal die Gleichung (2) und x mal die Gleichung (3):

$$p\Delta_v = -\frac{1}{v}(a_x - b_x MRT) + \frac{(1-x)(a_1 - b_1 MRT)}{v_1} + \frac{x(a_2 - b_2 MRT)}{v_2}.$$

Da sowohl pv wie pv_1 und pv_2 annäherungsweise $= MRT$ sind, so können wir schreiben:

$$MRT\Delta_v = [a_1(1-x) + a_2 x - \{a_1(1-x)^2 + 2a_{1 \cdot 2} x(1-x) + a_2 x^2\}] -$$
$$- MRT[b_1(1-x) + b_2 x - \{b_1(1-x)^2 + 2b_{1 \cdot 2} x(1-x) + b_2 x^2\}],$$

oder

$$\Delta_v = x(1 - x)\left[\frac{a_1 + a_2 - 2 a_{1 \cdot 2}}{MRT} - (b_1 + b_2 - 2 b_{1 \cdot 2})\right]. \qquad (4)$$

Aus dieser Gleichung (4) geht hervor 1. dass der absolute Werth der Volumänderung bei gegebener Temperatur unabhängig ist von dem Druck, unter welchem die Mischung stattfindet, natürlich solange dieser unterhalb der Grenze bleibt, für welche obige Berechnungen noch als genügende Annäherungen erlaubt sind; 2. dass der Maximalwerth dieser Volumänderung gefunden wird für $x = \frac{1}{2}$, somit wenn die zu mischenden Stoffe gleiches Volum haben. So wird für Luft, welche aus O_2 und N_2 zusammengesetzt wird $\left[x(1 - x) = \frac{4}{25}\right]$, die Volumänderung nur $\frac{16}{25}$ von derjenigen betragen, welche gefunden wird, wenn gleiche Volumina O_2 und N_2 gemischt werden $\left[x(1 - x) = \frac{1}{4}\right]$, wobei selbstverständlich die Mengen so gewählt werden müssen, dass in beiden Fällen das Totalvolum der zu mischenden Stoffe gleich gross ist; 3. dass es von dem Werth des Ausdrucks

$$\frac{a_1 + a_2 - 2\,a_{1\cdot 2}}{1 + \alpha\,t} - (b_1 + b_2 - 2\,b_{1\cdot 2}) \qquad (5)$$

abhängen wird, ob negative oder positive Contraction stattfindet.

Da in der Zustandsgleichung als Volumeinheit das Volum gesetzt ist, welches eine moleculare Menge unter dem Druck von 1 Atm. und bei 0° C. einnimmt, so ist die Grösse $\varDelta_v$ auch in dieser Einheit ausgedrückt.

Die Volumeinheit in den drei Gleichungen (1), (2) und (3) ist wohl nicht absolut gleich, wegen der verschiedenen Grösse der Abweichung vom Boyle'schen Gesetze, aber der Einfluss dessen kann bei diesen Rechnungen als Abweichung höherer Ordnung vernachlässigt werden.

Gehen wir über zur Discussion des Ausdrucks (5), so bemerken wir in erster Stelle, dass $b_1 + b_2 - b_{1\cdot 2}$ gleich 0 setzen bedeutet, dass man das Kernvolum eines Gemenges gleich der Summe der Kernvolumen der Componenten annimmt. Schon der Umstand, dass es leichter ist in einem gegebenen Raum beliebig gestaltete Körper, welche zusammen ein bestimmtes Volum einnehmen, unter zu bringen, wenn diese Körper in der Grösse verschieden sind, als wenn sie alle gleich gross sind, macht es jedoch wahrscheinlich, dass das Kernvolum eines Gemenges von Molekülen verschiedener Grösse kleiner sein wird als viermal das thatsächliche Volum. Bei der Herleitung der Zustandsgleichung, wobei jedoch die Moleküle als Kugeln gedacht sind, hat sich dieses dann auch aus der Rechnung herausgestellt, und es ist für den Werth von $b_1 + b_2 - 2\,b_{1\cdot 2}$ gefunden:[1])

$$b_1 + b_2 - 2\,b_{1\cdot 2} = \frac{3}{4}\left(\sqrt[3]{b_2} - \sqrt[3]{b_1}\right)^2 \left(\sqrt[3]{b_2} + \sqrt[3]{b_1}\right),$$

ein Ausdruck, welcher immer positiv ist. Andererseits lehrt dieser Ausdruck, welcher $= 0$ ist wenn $b_1 = b_2$, und positiv sowohl wenn $b_1 > b_2$ als wenn $b_1 < b_2$, dass für eine geringe Grössendifferenz der Werth von $b_1 + b_2 - 2\,b_{1\cdot 2}$ sehr gering ist. Dürften wir ihren Werth vernachlässigen, so hängt es nur vom Zeichen von $2\,a_{1\cdot 2} - a_1 - a_2$ ab, ob es eine oder keine Contraction bei der Mischung geben wird.

---

[1]) Moleculartheorie S. 26.

Wenn $2a_{1\cdot2} - a_1 - a_2$ positiv ist, so wird die Mischung durch die Molecularkräfte gefördert. Denken wir uns nl. die zwei Gase vor der Mischung, durch eine mathematische Ebene getrennt, so sind $\frac{a_1}{v_1^2}$ und $\frac{a_2}{v_2^2}$ die Kräfte, welche sich der Mischung entgegensetzen, und ist $\frac{2a_{1\cdot2}}{v_1 v_2}$ die Kraft, welche die beiden Körper durch die Grenzebene hinzieht. In unserem Fall kann $v_1 = v_2$ gesetzt werden, und es ergiebt sich somit das Zeichen von $2a_{1\cdot2} - a_1 - a_2$ als entscheidend.

Im Allgemeinen werden wir zu der Erwartung berechtigt sein, dass wenn die Mischung durch die Molecularkräfte gefördert wird, und wenn der Mischung zufolge ein kleineres Molecularvolum vom Totalvolum subtrahirt werden muss, beide Umstände positive Contraction (negativer Werth von Δ_v) verursachen.

Dürften $a_1 + a_2 - 2a_{1\cdot2}$ und $b_1 + b_2 - 2b_{1\cdot2}$ beide positiv sein, so besteht eine Grenztemperatur, unterhalb welcher Δ_v positiv, und oberhalb welcher Δ_v negativ ist, ebenso wie dieses für die Abweichung vom Boyle'schen Gesetz bei einem einheitlichen Stoffe der Fall ist. Aber im Allgemeinen ist zu erwarten, dass $-\Delta_v$ (die Volumcontraction) klein sein wird, und dass somit der Amagat'sche Satz mit hohem Grade von Annäherung gelten wird, wenigstens in allen den Fällen, wobei die zu mischenden Stoffe wenig in Eigenschaften verschieden sind. Zunächst weil $a_1 + a_2 - 2a_{1\cdot2}$ und $b_1 + b_2 - 2b_{1\cdot2}$ beide $= 0$ sind, wenn die Stoffe identisch sind, und wir also setzen können, dass der Werth dieser Grössen, bei geringer Verschiedenheit, klein sein wird bezüglich jedes der Glieder, aus welchen sie bestehen: z. B. dass $a_1 + a_2 - 2a_{1\cdot2}$ klein sein wird bezüglich a_1 oder a_2, und $b_1 + b_2 - 2b_{1\cdot2}$ klein bezüglich b_1 oder b_2. Zweitens wegen des Factors $x(1-x)$; für Luft beträgt dieser Factor nur $\frac{4}{25}$.

An den Zahlen, welche Amagat für Luft von gewöhnlicher Temperatur angiebt (C. R. Acad. des Sciences, 11. Juillet 1898) und welche bei einem Druck von 100 Atm. anfangen, ist unsere Gleichung (4) wohl nicht zu prüfen, da diese für so hohe Drucke keinen genügenden Annäherungsgrad besitzt, und weil Amagat selber zum Schluss kommt, dass die gefundene Abweichung innerhalb der möglichen Beobachtungsfehler fällt.

Es wäre wünschenswerth, dergleichen Beobachtungen bei gleichem Volum für Stoffe anzustellen, welche weit in physikalischen Eigenschaften auseinander laufen. Zur Prüfung wäre dann auch die Gleichung (4) durch eine andere, welche mit höherem Annäherungsgrad gelten würde, zu ersetzen. Das Glied $a_1 + a_2 - 2\,a_{1\cdot 2}$ wäre dann auch, wenn die Volumen v_1, v_2 und v merkbar verschieden sind, zu ersetzen durch

$$v_1\, v_2 \left[\frac{a_1}{v_1^2} + \frac{a_2}{v_2^2} - \frac{2\,a_{1\cdot 2}}{v_1\, v_2}\right],$$

ein Ausdruck, welcher bei geringer Dichte an $a_1 + a_2 - 2\,a_{1\cdot 2}$ kann gleichgesetzt werden, aber welcher bei zunehmender Dichte sich mehr und mehr nähert zu

$$b_1\, b_2 \left(\frac{a_1}{b_1^2} + \frac{a_2}{b_2^2} - 2\,\frac{a_{1\cdot 2}}{b_1\, b_2}\right).$$

Obgleich wir nicht zu der Erwartung berechtigt sind, dass (was aus der angenäherten Gleichung folgern würde) der Werth von Δ_v vollkommen constant bleiben wird bei jedem Dichtigkeitsgrade, und jedenfalls der Vorbehalt gemacht werden muss, dass stets entweder zwei Gasphasen oder zwei Flüssigkeitsphasen gemischt werden sollen, so lässt sich doch erwarten, dass ihr Werth innerhalb gewisser endlicher Grenzen wird einbegriffen bleiben, und dass somit, was bei zwei kleinen Volumen (Flüssigkeitsvolumen) relativ gross scheinen kann, bei den sehr grossen Gasvolumen wird vernachlässigt werden können.

Die Grösse Δ_v ist von Kuenen[1]) bei Gemengen von CO_2 und CH_3Cl beobachtet und positiv gefunden. Es ist zu bedauern, dass er nicht versucht hat den Werth von Δ_v zu bestimmen, doch wohl die Druckvermehrung angiebt, welche angebracht werden muss um die eingetretene Volumvergrösserung zu neutralisiren. Jetzt müssen wir, um unser Resultat bestätigt zu finden, nl. dass Δ_v nicht $= 0$ ist, doch über den ganzen Verlauf der Isotherme einen Werth von der nämlichen Grössenordnung besitzt, verwickelte Rechnungen anstellen. Hätte er sich zu der Beobachtung von Δ_v beschränkt, so hätte er unzweifelhaft aus seinen Beobachtungen zu der Quasiconstanz von Δ_v geschlossen haben, und eine Näherungsregel haben geben können, an welche ich jetzt Amagat's Namen

---

[1]) Dissertation, Leiden 1892.

meine anknüpfen zu müssen, sei es dann auch, dass Amagat's Regel $\Delta_v = 0$ ersetzt werden muss durch Δ_v annäherungsweise constant.

Die langwierigen Rechnungen, welche erforderlich sein würden, um aus Kuenen's Angabe der Druckvermehrung, nöthig um Δ_v zu neutralisiren, diese Grösse Δ_v zu berechnen, werde ich hier umgehen, doch mich mit einer Approximation genügender Annäherung begnügen, um zu schliessen, dass die verschiedenen Δ_v bei Kuenen's Beobachtungen Grössen gleicher Ordnung müssen gewesen sein.

Aus

$$p = \frac{MRT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

folgt

$$-\frac{dp}{dv} = \frac{MRT}{(v-b)^2} - \frac{2a}{v^3},$$

oder

$$-MRT\frac{dp}{dv} = p^2 - \frac{a^2}{v^4} + \frac{2abMRT}{v^3(v-b)},$$

somit angenähert

$$-MRT\frac{dp}{dv} = p^2 - \frac{a(a-2bMRT)}{v^4}.$$

Wir können also aus

$$\Delta_v = \frac{(1+\alpha t)(\Delta p)'}{p^2}$$

die Grösse Δ_v angenähert berechnen.

Druckänderung bei Mischung.

Druck	Misch-verhältniss	Druck nach der Mischung			
		160° C	130° C	100° C	70° C
10 Atm.	3/4	10,06	10,07	10,08	10,08
	1/2	10,04	10,05	10,07	10,10
	1/4	—	10,06	10,07	10,09
30 Atm.	3/4	30,67	30,85	31,20	—
	1/2	30,56	30,81	31,25	—
	1/4	—	30,78	31,06	—
50 Atm.	3/4	52,4	54,4	—	—
	1/2	52,1	54,3	—	—
	1/4	—	53,1	—	—

Nehmen wir als Beispiel aus der hier reproducirten Tabelle von Kuenen, $t = 130^0$ C. und $x = \frac{3}{4}$, so finden wir bei

$$p = 10 \qquad \Delta_v = 0{,}0010$$
$$p = 30 \qquad \Delta_v = 0{,}0014$$
$$p = 50 \qquad \Delta_v = 0{,}0026.$$

Auch aus Kuenen's Zahlenwerthen, von welchen er selber bemerkt, dass sie ziemlich unregelmässig vertheilt sind, erhalten wir den Eindruck, dass die genaue Bestimmung an die Grenze der Beobachtungsfehler reicht.

Aus den Beobachtungen bei 160^0 C. finden wir bei $x = \frac{3}{4}$:

$$p = 10 \qquad \Delta_v = 0{,}0009^5$$
$$p = 30 \qquad \Delta_v = 0{,}0011^8$$
$$p = 50 \qquad \Delta_v = 0{,}0015^2.$$

Nach der Formel (4) muss bei höherer Temperatur Δ_v kleiner sein, was auch bei den berechneten Werthen bestätigt gefunden wird; im Uebrigen zeigen sie nicht so schnelle Zunahme bei 433^0 C. wie bei 403^0 C. Doch ich wiederhole, was ich schon bemerkt habe, dass, obgleich die Annäherungsformel einen constanten Werth für diese Grösse angiebt, wir genauerer Formeln bedürften, um den wirklichen Verlauf anzugeben.

Vergleichen wir zur Beurtheilung des Annäherungsgrades, mit welchem der Amagat'sche Satz gilt, die berechnete Grösse Δ_v mit dem Werth von Δ_p, wenn wir mit Δ_p den Druckunterschied bezeichnen mit dem Druck, welchen es geben würde, falls das Dalton'sche Gesetz gültig wäre.

Denken wir uns in einem Volum v erst $1 - x$ Molecüle der ersten Art, und nennen wir den alsdann herrschenden Druck p_1. Nachher x Molecüle der zweiten Art mit dem Druck p_2. Und schliesslich das Gemisch mit dem Druck p. Dann ist

$$\Delta_p = p - (p_1 + p_2).$$

Im ersteren Falle ist das Molecularvolum $= \frac{v}{1-x}$, im zweiten Falle $= \frac{v}{x}$, und für das Gemisch $= v$. Wir haben also die drei folgenden Beziehungen:

$$p = \frac{MRT}{v - b_x} - \frac{a_x}{v^2},$$

$$p_1 = \frac{MRT(1-x)}{v - b_1(1-x)} - \frac{a_1(1-x)^2}{v^2}$$

und

$$p_2 = \frac{MRTx}{v - b_2 x} - \frac{a_2 x^2}{v^2},$$

und daraus annähernd:

$$\Delta_p = p - (p_1 + p_2) = \frac{2MRTb_{1\cdot 2}\,x(1-x) - 2a_{1\cdot 2}\,x(1-x)}{v^2},$$

oder

$$\Delta_p = 2\,\frac{(1+\alpha t)b_{1\cdot 2} - a_{1\cdot 2}}{v^2}\,x(1-x). \qquad (6)$$

Beschränken wir uns bei der Diskussion des Werthes von Δ_p zunächst zu diesem Nährungsausdruck, so ersehen wir 1., dass Δ_p in hohem Maasse von der Dichte abhängig ist, nl. der zweiten Potenz der Dichte proportional; 2., dass Δ_p in der nämlichen Weise von der Zusammensetzung des Gemenges abhängig ist als Δ_v und 3., dass das Vorzeichen von Δ_p vom Zeichen von $(1+\alpha t)b_{1\cdot 2} - a_{1\cdot 2}$ abhängig ist. Dieser Ausdruck kann nicht als gering betrachtet werden, und verschwindet keineswegs, wenn die zwei zu mischenden Körper identisch sind.

In jenem Falle ist $b_{1\cdot 2} = b_1$ und $a_{1\cdot 2} = a_1$, und die Grösse von Δ_p ist also von der nämlichen Ordnung wie die Abweichung des Druckes bei der Untersuchung des Boyle'schen Gesetzes, und ist dann auch wie diese dem Quadrat des Volums verkehrt proportional. Auch für Δ_p giebt es eine Temperatur, wobei sie gleich Null ist, ebenso wie dieses der Fall ist mit $p - p'$, wenn p' der Druck ist, welcher nach dem Boyle'schen Gesetze herrschen würde, und p der beobachtete Druck. Unterhalb jener Temperatur ist Δ_p negativ, oberhalb derselben dagegen positiv. Die Uebereinstimmung in dem Verlauf von Δ_p mit dem von $p - p'$, wenn man das Volum fortwährend verkleinert, ist fast vollkommen.

Ebenso wie bei fortgesetzter Volumverkleinerung in denjenigen Fällen, wo $p - p'$ bei grossem Volum negativ ist, ein Maximalwerth für diese Differenz gefunden wird, und ein Volum

erreicht werden kann, wobei $p - p'$ wiederum gleich Null ist, um bei noch weiterer Volumverminderung einen Zeichenwechsel zu erleiden, ist dieses mit Δ_p der Fall.[1])

Um dieses zu zeigen, darf man sich jedoch nicht mit dem angenäherten Werth der Gleichung (6) begnügen.

Ein genauerer Werth für Δ_p ist:

$$\Delta_p = 2x(1-x)\left[b_{1\cdot 2}(1+a_x)(1-b_x)\frac{(v-f)(1+\alpha t)}{(v-b_x)[v-b_1(1-x)](v-b_2 x)} - \frac{a_{1\cdot 2}}{v^2}\right], \quad (7)$$

wenn wir mit f die Grösse bezeichnen

$$(b_1 + b_2)\, x(1-x) + \frac{[b_2 x - b_1(1-x)]^2}{2\, b_{1\cdot 2}}.$$

Berechnet man $p - p'$, so findet man:

$$p - p' = \frac{(1+a)(1-b)\, b\, (1+\alpha t)}{v(v-b)} - \frac{a}{v^2}.$$

Ist $a > (1+a)(1-b)\, b\, (1+\alpha t)$, so ist bei grossem Volum $p - p'$ negativ und bei

$$v < \frac{b}{1 - \frac{b}{a}(1+a)(1-b)(1+\alpha t)}$$

dagegen positiv.

Nun ist Δ_p wohl von verwickelterer Gestalt als $p - p'$. Aber dieses ist doch mehr scheinbar als wirklich.

Ist $a_{1\cdot 2} > b_{1\cdot 2}(1+a_x)(1-b_x)(1+\alpha t)$, so ist Δ_p negativ bei grossem Volum, aber positiv dagegen für v unweit b_x. Dass auch für andere Werthe von v, z. B. zwischen b_x und $b_1(1-x)$ wiederum Zeichenwechsel eintreten würde, hat für die Wirklichkeit keine Bedeutung, weil ein Volum $v < b_x$ das Gemisch nicht mehr enthalten kann.

Eine Reihe von Werthen für Δ_p, welche Kuenen aus seinen Beobachtungen über Gemenge von CO_2 und CH_3Cl angiebt, und welche wir hier reproduciren,[2]) können zur Prüfung der hier erörterten Eigenschaft von Δ_p benutzt werden.

---

[1]) Diese Resultate sind schon von Margules aus den Beobachtungen von Andrews hergeleitet. Wiener Sitz.-Ber. 1889, **98**, S. 885. Man vergl. auch B. Galitzine, Wied. Ann. **41**.

[2]) Dissertation, Leiden 1892.

Abweichung vom Dalton'schen Gesetz.

Volum	Misch-verhältniss	160° C.		130° C.		100° C.		70° C.	
		p	Δ	p	Δ	p	Δ	p	Δ
0,015	3/4	74,43	−5,9	62,8	−6,8	50,0	− 8,9⁵	35,7	−11,7
	1/2	81,14	−9,1	71,3	−9,9	60,0	−11,9	48,8	−13,2
	1/4	—		78,5	−7,4	68,3	− 8,8˙	57,7	−10,4
0,030	3/4	44,5	−1,6	39,7	−2,0	34,5	−2,6	28,93	− 3,35
	1/2	46,2	−2,9	41,8	−3,2	37,0	−3,7	32,21	− 4,10
	1/4	—		43,9	−2,1	39,5	−2,5	34,94	− 2,96
0.045	3/4	31,58	−0,78	28,59	−0,96	25,46	−1,22	22,13	— 1,55
	1/2	32,30	−1,38	29,50	−1,52	26,55	−1,78	23,62	− 1,95
	1/4	—		30,50	−0,93	27,69	−1.16	24,83	− 1,36
0,060	3/4	24,46	−0,46	22,30	−0,56	20,06	−0,70	17,72	− 0,90
	1/2	24,83	−0,81	22,79	−0,89	20,66	−1,04	18,55	− 1,14
	1/4	—		23,35	−0,55	21,30	−0,66	19,23	− 0,78

$\Delta = p - (p_1 + p_2)$.

In der annähernden Gleichung (6) ändert sich der Werth von Δ_p nicht, wenn man x mit $1 - x$ verwechselt. In der genaueren Gleichung (7) ist dieses nicht mehr vollkommen richtig, aber erst bei sehr kleinen Volumen muss sich diese Asymmetrie merkbar fühlen lassen.

Nun findet Kuenen bei 130.3° C.:

bei $v = 0{,}06$ und $x = \frac{1}{4}$ $\Delta_p = -0{,}55$ Atm.
$x = \frac{3}{4}$ $\Delta_p = -0{,}56$ „

bei $v = 0{,}045$ und $x = \frac{1}{4}$ $\Delta_p = -0{,}93$ „
$x = \frac{3}{4}$ $\Delta_p = -0{,}96$ „

bei $v = 0{,}03$ und $x = \frac{1}{4}$ $\Delta_p = -2{,}1$ „
$x = \frac{3}{4}$ $\Delta_p = -2{,}0$ „

bei $v = 0{,}015$ und $x = \frac{1}{4}$ $\Delta_p = -7{,}4$ „
$x = \frac{3}{4}$ $\Delta_p = -6{,}8$ „

Bei niedrigen Temperaturen ist die Übereinstimmung nicht so gut als in obiger Tabelle für die drei erstgenannten Volumen, aber im Allgemeinen besser als beim letzten Volum.

Die Regel, dass Δ_p proportional $x(1-x)$ ist, bringt mit sich, dass für $x=\frac{1}{2}$ ein Werth gefunden werden muss, welcher $\frac{4}{3}$ mal grösser ist als für $x=\frac{1}{4}$ oder $\frac{3}{4}$. Aus Kuenen's Zahlen wird dafür gewöhnlich ein grösseres Verhältniss gefunden. Bei $t=130.3^0$ C. ist dieses gefundene Verhältniss bei den vier genannten Volumen:

$$\frac{0,89}{0,555}, \quad \frac{1,52}{0,945}, \quad \frac{3,2}{2,05}, \quad \frac{9,9}{7,1},$$

folglich Werthe zwischen 1,6 und 1,4.

Bei $t=100^0$ C. wird gefunden:

$$\frac{1,04}{0,68}, \quad \frac{1,78}{1,19}, \quad \frac{3,7}{2,55}, \quad \frac{11,9}{8,875},$$

und somit Zahlenwerthe zwischen 1,5 und 1,35.

Aber bei $t=70^0$ C. können wir die gefundenen Verhältnisse wohl $=\frac{4}{3}$ setzen.

Die Abhängigkeit von Δ_p vom Volum, welche nach den Bemerkungen, nach Anlass der Gleichung (7) gemacht, weniger gross sein muss als nach den umgekehrten Quadraten der Volumina folgern würde, kann durch die Kuenen'schen Zahlen bestätigt erachtet werden. So findet Kuenen bei $v=0,06$ $\Delta p=0,81$, bei $v=0,03$ $\Delta_p=2,9$ und bei $v=0,045$ $\Delta_p=1,38$, u. s. w.

Die Abhängigkeit von der Temperatur, wofür nach (6) gelten sollte:

$$(-\Delta_p)_{t_2}-(-\Delta_p)_{t_1}=2\frac{\alpha\, b_{1\cdot 2}\,(t_1-t_2)}{v^2}\,x(1-x),$$

und nach welcher Formel bei gleichem x und v die Differenzen der beobachteten Werthe von Δ_p den Temperaturdifferenzen proportional sein sollten, stimmt nicht gut. Doch bei alle diesem darf nicht übersehen werden, dass die Δ_p schon Differenzen von beobachteten Grössen sind, und also nicht die beobachteten Grössen selber, während die $-(\Delta_p)_{t_2}-(-\Delta_p)_{t_1}$ wiederum Differenzen von diesen Differenzen sind. Darum bleibt es zu bedauern, dass nur so wenig Beobachtungen dieser Untersuchung zu Diensten stehen — und insbesondere, dass Amagat seine angefangenen Versuche über Gemische von CO_2 und N_2 nicht hat fortsetzen können.[1])

[1]) C. R. Acad. des Sciences. 11. Juillet 1898.

Wenn man versucht, aus dem beobachteten Werth von Δ_p einen Werth für $a_{1\cdot 2}$ zu berechnen, z. B. aus der Beobachtung bei $v = 0{,}06$, $x = \frac{3}{4}$, $t = 100^0$ C., welcher $\Delta_p = -0{,}7$ lieferte, so gelingt dieses natürlich erst, nachdem $b_{1\cdot 2}$ ein Werth zugetheilt ist. Setzen wir dafür 0,0024, ein Werth, welcher zwischen $b_1 = 0{,}0020$ und $b_2 = 0{,}0029$ liegt, während ein Fehler in diesem Werth relativ wenig Einfluss auf den zu berechnenden Werth von $a_{1\cdot 2}$ ausüben wird. Dann haben wir:

$$a_{1\cdot 2} = 0{,}7 \times 0{,}0036 \times \frac{8}{3} + 0{,}00328 = 0{,}010.$$

Man findet aus Kuenen's Zahlen für die Druckcontraction ($-\Delta_p$) folgende Werthe von $a_{1\cdot 2}$, mit Hülfe der angenäherten Gleichung (6) berechnet:

$t = 70^0$ C.	$v = 0{,}06$	$v = 0{,}045$	$v = 0{,}03$
$x = {}^1/_4$	0,0105	0,0117	0,0101
$x = {}^1/_2$	0,0112	0,0109	0,0104
$x = {}^3/_4$	0,0116	0,0114	0,0110

$t = 100^0$C.	$v = 0{,}06$	$v = 0{,}045$	$v = 0{,}03$
$v = {}^1/_4$	0,0096	0,0095	0,0093
$v = {}^1/_2$	0,00108	0,0105	0,0099
$v = {}^3/_4$	0,00100	0,0099	0,0095

$t = 130{,}3^0$ C.	$v = 0{,}06$	$v = 0{,}045$	$v = 0{,}03$
$x = {}^1/_4$	0,0088	0,0086	0,0086
$x = {}^1/_2$	0,0099	0,0097	0,0093
$x = {}^3/_4$	0,0089	0,0087	0,0084

Für die Berechnung von $a_{1\cdot 2}$ aus den bei $v = 0{,}015$ von Kuenen angegebenen Zahlen besitzt die angenäherte Gleichung (6) keine genügende Genauigkeit mehr.

Auch aus diesen Werthen von $a_{1\cdot 2}$ ergiebt sich, was auch bei den a_1 und a_2 gewöhnlich gefunden wird, die unerklärte Erscheinung, dass dieselben bei niedrigeren Temperaturen zunehmen. Der Vortheil der Gleichung, welcher dazu gedient hat sie zu berechnen, ist der, dass diese Gleichung unabhängig von den möglichen Aenderungen gilt, welche in den Werthen von a_1 und a_2

durch Temperaturänderung eingetreten sein dürften. Und so ist eine genaue Bestimmung von $-\Delta_p$ bis jetzt noch die beste Methode, um wenigstens eine Beziehung zwischen $a_{1 \cdot 2}$ und $b_{1 \cdot 2}$ zu liefern. Die Veränderlichkeit von $a_{1 \cdot 2}$ mit der Temperatur wäre somit für sich kein Grund, die gefundenen Werthe von $a_{1 \cdot 2}$ in Zweifel zu ziehen. Es giebt jedoch einen Umstand, welcher mich zweifeln macht, nl. dieser, dass nach früher von mir erhaltenen Resultaten[1] $a_1 + a_2 - 2\,a_{1 \cdot 2}$ negativ sein würde für CO_2 und CH_3Cl, oder $a_{1 \cdot 2} > \frac{a_1 + a_2}{2}$, und dieses würde einen grösseren Werth für $a_{1 \cdot 2}$ erfordern, als aus Kuenen's Werthen für $-\Delta_p$ gefunden wird. Damit die Beziehung $a_{1 \cdot 2} > \frac{a_1 + a_2}{2}$ erfüllt sei, sollte z. B. bei $t = 70^0$ C. $a_{1 \cdot 2} > 0{,}0126$ sein, während aus der Berechnung von $-\Delta_p$, $a_{1 \cdot 2}$ höchstens $= 0{,}0116$ gefunden ist. Dass aus Kuenen's Beobachtungen $a_{1 \cdot 2} < \frac{a_1 + a_2}{2}$ hervorgeht, wird bestätigt durch die Beobachtung, dass die Mischung von CO_2 und CH_3Cl Volumvergrösserung giebt.

Wäre dieses thatsächlich so, dann würde daraus hervorgehen, dass ich in meiner „Angenäherten Regel für den Verlauf der Faltenpunktscurve eines Gemisches" noch mehr Zurückhaltung hätte beachten müssen. Obgleich ich dort davor gewarnt habe, dass die wirkliche Faltenpunktscurve von den gezeichneten Curven abweichen wird, so meinte ich doch, dass diese Abweichungen nicht so gross sein würden, dass die verschiedenen Typen unerkennbar sein könnten. Und eine derart grosse Ab-Abweichung hat dann doch in diesem Falle wirklich existirt.

Blicken wir noch einmal auf die zwei hier besprochenen Regeln, $\Delta_v = 0$ und $\Delta_p = 0$, zurück, so giebt es Anlass, die erste Regel als ein Annäherungsgesetz zu bezeichnen. Ueber den ganzen Verlauf der Isotherme, von einem unendlich grossen Volum bis zu einem, wo der Körper den kleinstmöglichen Volum einnimmt, möge Abweichung bestehen, die Abweichung bleibt innerhalb endlicher Grenzen. Die zweite Regel, welche bei unendlicher Verdünnung vollkommen erfüllt ist, würde völlig ungereimt sein, wenn wir diese auch bei Flüssigkeitsvolumen anwenden würden. Ein derartiges Gesetz

[1]) Versl. K. A. v. W. Amst. 27 Nov. 1897.

kann ein **Grenzgesetz** genannt werden. Von diesem Gesichtspunkt betrachtet, ist auch das Boyle'sche Gesetz kein Annäherungsgesetz, doch nur ein Grenzgesetz.

---

2. Man kann für einen einheitlichen Stoff die Frage aufwerfen, um wieviel bei gegebenem Druck und bei gegebener Temperatur das Volum von dem verschieden ist, welches es würde eingenommen haben, falls es dem Boyle'schen Gesetz vollkommen gehorcht hätte.

Nennen wir das wirkliche Volum v_1, und das, welches der Stoff nach dem Boyle'schen Gesetze einnehmen würde, v', so fragen wir also nach dem Werth von $v' - v$. Sei die betrachtete Menge die des Moleculargewichts.

Aus

$$p = \frac{MRT}{v'} = \frac{MR \cdot T}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

folgt:

$$v' = \frac{v}{1 + \frac{b}{v - b} - \frac{a}{(1 + a)(1 - b)(1 + \alpha t)} \frac{1}{v}}.$$

Setzen wir

$$\frac{a}{(1 + a)(1 - b)(1 + \alpha t)} = a',$$

so finden wir:

$$v' - v = \frac{a' - b \frac{v}{v - b}}{\frac{v}{v - b} - \frac{a'}{v}} = \frac{a' v (v - b) - b v^2}{v^2 - a'(v - b)},$$

oder

$$v' - v = \frac{a' - b - \frac{a' b}{v}}{1 - \frac{a'}{v} + \frac{a' b}{v^2}}.$$

Bei $v = \infty$ finden wir für die Volumverminderung, zufolge der Ursachen, welche einen Körper vom Boyle'schen Gesetz abweichen lassen, den Werth $a' - b$.

Hätten wir das Problem nicht vollständig lösen können, doch uns mit einer ersten Annäherung begnügt, so würden wir diesen besonderen Werth $a' - b$ als anscheinend allgemein gefunden haben. Ebenso habe ich in meiner vorhergehenden Mittheilung für Δ_v gefunden:

$$\Delta_v = x(1-x)\left[\frac{a_1 + a_2 - 2a_{1\cdot 2}}{(1+a_x)(1-b_x)(1+\alpha t)} - (b_1 + b_2 - 2b_{1\cdot 2})\right],$$

doch allein, weil auch damals der Werth von Δ_v nur annäherungsweise gesucht war — und die Frage ist nicht ohne Bedeutung: Kann der wirkliche Verlauf von Δ_v angegeben werden? Für die Grösse $v' - v$, für welche der genaue Werth oben gefunden ist, ist dieses selbstverständlich möglich — und es wird möglich sein zu zeigen, dass für Δ_v ein ähnlicher Verlauf zu erwarten ist.

Gehen wir dazu über, den Werth von

$$v' - v = \frac{a' - b - \frac{a'b}{v}}{1 - \frac{a'}{v} + \frac{a'b}{v^2}}$$

zu diskutiren, so bemerken wir in erster Linie, dass für $v = \frac{a'b}{a'-b}$ der Werth von $v' - v$ gleich 0 ist. Dies ist der nämliche Werth, für welchen in meiner vorhergehenden Mittheilung die dort besprochene Grösse $p - p' = 0$ ist.

Nun können jedoch, wenn man bei $v = \infty$ anfängt und zu stets kleineren Volumen übergeht, zwei Fälle stattfinden.

Der Werth von $v' - v$ kann beim Verkleinern von v entweder fortwährend zu 0 absteigen, oder er kann erst zu einem gewissen Maximum hinangestiegen sein, um nachher abzusteigen. Ob das eine oder das andere geschieht, wird vom Werth von $\frac{a'}{b}$ abhängen. Schreiben wir

$$v' - v = \left(a' - b - \frac{a'b}{v}\right)\left(1 + \frac{a'}{v}\right)$$

in erster Annäherung, oder

$$v' - v = a' - b + \frac{a'(a' - 2b)}{v},$$

so ersehen wir, dass solange $a' > 2b$ ist, $v' - v$ anfangs zunehmen wird, und umgekehrt. Die Bedingung $a' > 2b$ führt zu $\frac{T_k}{T} > \frac{16}{27}$. Solange also $T < \frac{27}{16} T_k$ ist, wird $v' - v$ mit Zunahme anfangen, und umgekehrt. Die Bedingung, dass der Grenzwerth von $v' - v$ positiv ist, ist $a' > b$ oder $T < \frac{27}{8} T_k$. Das Resultat ist somit, dass für die Hälfte der Temperaturen, für

welche $v' - v$ positiv ist, diese Grösse anfangs noch grösser werden wird.

Dieses Ergebniss wird einige Abänderung erleiden, wenn wir auch die Veränderlichkeit von b mit dem Volum in Rechnung ziehen. Für dieses specielle Problem genügt es, das erste Correctionsglied zu kennen. Aber solange nicht der vollständige Werth von b bekannt ist, scheint es vielleicht angemessen, b als unveränderlich zu betrachten — auch, weil die in dieser Voraussetzung gefundenen Gesetze gewöhnlich viel einfacher sind. Erst wenn eine genügende Anzahl vertrauenswerthe Beobachtungen vorhanden sind, an welchen das Resultat dieser und ähnlicher Betrachtungen geprüft werden kann, giebt es Anlass zu der Untersuchung, ob dieses und weitere Correctionsglieder von b die Abweichungen erklären können.

Betrachten wir b als unabhängig vom Volum, so finden wir durch Differenzirung von $v' - v$, dass ein Maximalwerth gefunden wird bei

$$\frac{v}{b} = \frac{a'}{a' - 2b}.$$

Damit v positiv gefunden werde, muss $a' > 2b$ sein, was mit dem Obigen übereinstimmt.

Substituiren wir diesen Werth von $\frac{v}{b}$ in $v' - v$, so finden wir für den Maximalwerth von $v' - v$:

$$(v' - v)_{\max} = \frac{b}{\frac{4b}{a'} - 1} = \frac{b}{\frac{32}{27}\frac{T}{T_k} - 1}.$$

Naturgemäss wird es angemessen sein, uns auf Temperaturen oberhalb der kritischen zu beschränken. Unterhalb dieser Temperatur ist ja $v' - v$ nicht unzweideutig bestimmt, und sogar hat die Frage nach dem Werth von $v' - v$ für solche Punkte auf der theoretischen Isotherme, wofür der Druck negativ sein könnte, keinen Sinn. Nehmen wir also als äussersten Fall $T = T_k$, so ist der Maximalwerth von $v' - v$ zu $\frac{27}{5} b$ hinangestiegen.

Für den Werth des Verhältnisses zwischen dem Maximalbetrage von $v' - v$ und dem Anfangswerthe finden wir:

$$\frac{1}{\left(\frac{32}{27}\frac{T}{T_k}-1\right)\left(\frac{27}{8}\frac{T_k}{T}-1\right)},$$

wobei T zwischen $\frac{27}{16} T_k$ und T_k einbegriffen bleiben muss. Dieses Verhältniss, welches bei $T = \frac{27}{16} T_k$ der Einheit gleich ist, erreicht bei $T = T_k$ den Werth 2,27.

Wir können uns jetzt für alle Temperaturen oberhalb der kritischen eine Anschauung bilden des Verlaufes von $v' - v$.

1. Für $T > \frac{27}{8} T_k$ ist der Grenzwerth von $v' - v$ negativ, nl. $= b\left(\frac{27}{8}\frac{T_k}{T} - 1\right)$, und folglich einbegriffen zwischen $-b$ und 0. Für abnehmende Werthe von v erniedrigt sich der Betrag, bis er bei $v = b$ den Werth $-b$ erreicht. Es giebt weder ein Maximum, noch ein Minimum, und der Verlauf ist somit höchst einfach.

2. Für $T < \frac{27}{8} T_k$ und $> \frac{27}{16} T_k$ ist der Grenzwerth positiv und zwischen 0 und b einbegriffen. Für abnehmende Werthe von v wird $v' - v$ kleiner und kleiner und endigt wiederum mit $-b$. Für einen gewissen Werth von v ist $v' - v$ folglich gleich 0. Dieser Werth von v ist oben berechnet und $= \frac{a' b}{a' - b}$ gefunden, wofür geschrieben werden kann:

$$v = \frac{b}{1 - \frac{8}{27}\frac{T}{T_k}}.$$

Dieser Werth von v liegt somit zwischen ∞ und $2b$.

Es ist ebenso wenig wie im vorhergehenden Fall von einem Maximalwerth die Rede.

3. Für $T < \frac{27}{16} T_k > T_k$ ist der Grenzwerth von $v' - v$ zwischen b und $2^3/_8\, b$ begriffen. Bei abnehmendem Volum fängt $v' - v$ zu steigen an, bis ein gewisser Maximalwerth erreicht ist, welcher jedoch höchstens 2,27 mal den Grenzwerth beträgt, um sodann zu fallen, den Werth 0 zu erhalten, und zu endigen mit $-b$.

4. Für Werthe von $T < T_k$ haben nur diejenigen Werthe von v eine praktische Bedeutung, welche ausserhalb der Grenzen

der koexistirenden Gas- und Flüssigkeitsvolumen liegen — und es verliert $v' - v$ sogar seine theoretische Bedeutung für solche Volumen, für welche der Druck auf der theoretischen Isotherme negativ ist. Für $T = \frac{27}{32} T_k$ berührt die Isotherme die v-Axe bei $v = 2b$. Die Grösse $v' - v$ ist daselbst somit unendlich gross, weil für $p = 0$ auch $v' = \infty$ ist. Aber das bedeutet keineswegs, dass für die bei dieser Temperatur realisirbaren Volumina der Werth von $v' - v$ zu einem derart hohen Betrag ansteigen wird. Nehmen wir z. B. $T = \frac{27}{32} T_k$. Um nun zu finden, wieviel $v' - v$ höchstens betragen kann, hat man den Werth von v für gesättigten Dampf zu suchen — und dieser Werth in der Formel

$$v' - v = \frac{a' - b - \frac{a' b}{v}}{1 - \frac{a'}{v} + \frac{a' b}{v^2}}$$

zu substituiren. Wir können in diesem Falle $\frac{b}{v} = \frac{1}{25}$ setzen — und da für jene Temperatur $a' = 4b$ ist, so finden wir:

$$v' - v = b \frac{3 - \frac{4}{25}}{\left(1 - \frac{2}{25}\right)^2},$$

somit einen nur wenig höheren Werth als der Grenzwerth. Wenn man die Sättigungscurve entlang geht von $T = T_k$ bis zu sehr niedrigen Temperaturen, wobei die Dampfvolumen sehr gross sind, so kann vielleicht im Anfang ein hoher Werth gefunden werden, doch schon sehr bald muss dieser Werth der Einheit sehr nahe werden.

Mit Hülfe der Kenntniss von $v' - v$ können wir zum Verlauf von Δ_v, d. h. der Volumzunahme, wenn zwei Körper sich unter constantem Druck vermischen, schliessen. Nennen wir das Molecularvolum des einen Componenten unter dem gegebenen Druck v_1, des zweiten Componenten v_2 und des Gemisches v, so sind v_1', v_2' und v' alle $= \frac{MRT}{p}$, und es ist somit $v_1' = v_2' = v'$.

Statt $\Delta_v = v - (1-x)v_1 - x v_2$ kann also geschrieben werden:

$$\Delta_v = (1-x)(v_1' - v_1) + x(v_2' - v_2) - (v' - v),$$

und wir finden folglich Δ_v aus den Werthen von $v' - v$ für jeden der Stoffe.

Für $v_1 = v_2 = v = \infty$ finden wir:

$$\Delta_v = (1-x)(a_1' - b_1) + x(a_2' - b_2) - (a_x' - b_x).$$

Setzen wir $(1+a_1)(1-b_1)$, $(1+a_2)(1-b_2)$ und $(1+a_x)(1-b_x)$ gleich 1, so erhalten wir Gleichung (4) meiner vorhergehenden Abhandlung. Auch damals wurde beim Gleichsetzen von $p v_1$, $p v_2$ und $p v$ eine gleiche Annäherung erzielt. Aber aus der Weise, in welcher wir hier diese Gleichung erhalten haben, geht deutlich hervor, dass

$$x(1-x)\left[\frac{a_1 + a_2 - 2a_{1\cdot 2}}{1+\alpha t} - (b_1 + b_2 - 2b_{1\cdot 2})\right]$$

nur der Grenzwerth von Δ_v bei unendlicher Verdünnung ist, und nun drängt sich die Frage hervor, ob bezüglich des Verlaufes von Δ_v mit zunehmendem Druck etwas Näheres wird herzuleiten sein, und vielleicht die Thatsache kann erklärt werden, dass die Zahlenwerthe, welche aus Kuenen's Beobachtungen berechnet werden können, nicht die Symmetrie zeigen, welche aus dem Faktor $x(1-x)$ folgt, und welche sich in seinen Beobachtungen bezüglich Δ_p so deutlich ausspricht.

Setzt man an der Stelle von $v_1' - v_1$, $v_2' - v_2$ und $v' - v$ die gefundenen Werthe, so findet man:

$$\Delta_v = (1-x)\frac{a_1' - b_1 - \frac{a_1' b_1}{v_1}}{1 - \frac{a_1'}{v} + \frac{a_1' b_1}{v_1^2}} + x\frac{a_2' - b_2 - \frac{a_2' b_2}{v_2}}{1 - \frac{a_2'}{v_2} + \frac{a_2' b_2}{v_2^2}} - \frac{a_x' - b_x - \frac{a_x' b_x}{v}}{1 - \frac{a'_x}{v} + \frac{a'_x b_x}{v^2}},$$

wo v_1, v_2 und v die Volumen sind, welche von den Komponenten und vom Gemenge unter gleichem Druck eingenommen werden.

So lange wir uns auf grosse Volumen beschränken, können wir jedoch v_1, v_2 und v einander gleich setzen, und wir finden dann für das zweite Glied von Δ_v (das, welches durch v dividirt und werden muss) den Werth

$$(1-x)a_1'(a_1' - 2b_1) + x a_2'(a_2' - 2b_2) - a_x'(a_x' - 2b_x).$$

Das Vorzeichen dieser Grösse für die verschiedenen Werthe von x wird entscheiden, ob Δ_v mit abnehmendem Werth von v zunehmen oder abnehmen wird, und der Werth dieser Grösse wird das Maass dieser Änderung angeben. Diese Grösse verschwindet für $x = 0$ und $x = 1$, und muss also $x(1 - x)$ als Factor besitzen. Wäre der übrigbleibende Factor von x unabhängig, so gäbe es wiederum Symmetrie im Werth von Δ_v, auch bei abnehmendem Volum. Ist dieser Factor jedoch von x abhängig, so bleibt wohl die Symmetrie im Grenzwerthe von Δ_v, aber diese Symmetrie muss mehr oder weniger schnell mit zunehmendem Druck verschwinden. Nun hat der übrigbleibende Factor folgende verwickelte Gestalt, welche ich in den fünf Theilen, in welchen derselbe gespaltet werden kann, angeben werde:

$$\left\{\begin{array}{lr} (3 - 3x + x^2)\, a_1'(a_1' - 2b_1) & (\alpha) \\ + (1 - x + x^2)\, a_2'(a_2' - 2b_2) & (\beta) \\ - 2(1 - x)^2 [a'_{1\cdot 2}(a_1' - 2b_1) + a_1'(a'_{1\cdot 2} - 2b_{1\cdot 2})] & (\gamma) \\ - 2x^2 [a'_{1\cdot 2}(a'_2 - 2b_2) + a_2'(a'_{1\cdot 2} - 2b_{1\cdot 2})] & (\delta) \\ - x(1 - x)[4a'_{1\cdot 2}(a'_{1\cdot 2} - 2b_{1\cdot 2}) + a_1'(a_2' - 2b_2) + & \\ \qquad + a_2'(a_1' - 2b_1)]\,. & (\varepsilon) \end{array}\right.$$

Setzt man $a_1' + a_2' - 2a'_{1\cdot 2} = \Delta_{a'}$, und $b_1 + b_2 - 2b_{1\cdot 2} = \Delta_b$, so kann die Summe dieser fünf Glieder in die folgende Form gebracht werden:

$$(a_2' - a_1')[(a_2' - b_2) - (a_1' - b_1)] + 2\Delta_{a'}[(1 - x)(a_1' - b_1) + \\ + x(a_2' - b_2)] - 2\Delta_b[(1 - x)a_1' + x a_2'] - \\ - 2x(1 - x)\Delta_{a'}(\Delta_{a'} - 2\Delta_b).$$

Diese Grösse also, multiplicirt mit $\frac{x(1-x)}{v}$, stellt die erste Correction auf Δ_v dar, während $x(1 - x)(\Delta_{a'} - \Delta_b)$ den Grenzwerth dieser Grösse bezeichnet — sodass für x unweit 0 der Werth von Δ_v gleich

$$x(1-x)\left[(\Delta_{a'} - \Delta_b) + \frac{a_2' - a_1')[(a_2' - b_2) - (a_1' - b_1)] + 2\Delta_{a'}(a_1' - b_1) - 2\Delta_b a_1'}{v_1}\right]$$

ist, und für x unweit 1 gleich

$$x(1-x)\left[(\Delta_{a'} - \Delta_b) + \frac{(a_2' - a_1')[(a_2' - b_2) - (a_1' - b_1)] + 2\Delta_{a'}(a_2' - b_2) - 2\Delta_b a_2'}{v_2}\right].$$

Es besteht somit deutliche Asymmetrie, sobald $a_2' - b_2$ merkbar grösser ist als $a_1' - b_1$, aber die verschiedenen möglichen Fälle sind so zahlreich, dass es in Ermangelung experimentellen Materials einstweilen besser ist, die weitere Diskutirung auf sich beruhen zu lassen.

Dennoch muss bemerkt werden, dass die Asymmetrie nicht so gross ist, dass der Umstand zu erklären wäre, dass Kuenen's Werthe für $(\Delta_p)'$[1] für $x = \frac{3}{4}$, $x = \frac{1}{2}$ und $x = \frac{1}{4}$ unter einander so wenig verschieden sind, während fast ausnahmslos der höchste Betrag bei $x = \frac{3}{4}$ angegeben wird.

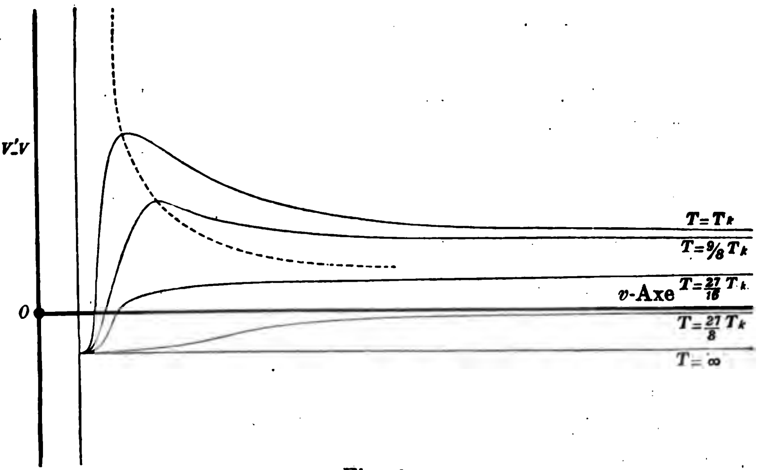


Fig. 6.

Da jedoch der genaue Werth von Δ_v zu verwickelte Rechnungen erfordert, um daraus allgemeine Folgerungen herzuleiten, so werden wir die graphische Darstellung zu Hülfe ziehen, damit wenigstens eine Vorstellung von dem Verlauf dieser Grösse gemacht werden könne.

Betrachten wir dazu den Ausdruck

$$\Delta_v = (1 - x)(v_1' - v_1) + x(v_2' - v_2) - (v_x' - v),$$

aus welchem hervorgeht, dass Δ_v als eine Resultante dreier einzelnen Grösse betrachtet werden kann, nl. von $v_1' - v_1$, $v_2' - v_2$ und $v' - v$. Jede dieser Grössen, welche oben diskutirt

---

[1]) Siehe die Tabelle S. 58.

sind, hat einen Verlauf, wie in der vorstehenden Fig. 6 dargestellt ist.

In genannter Figur sind als Axen angenommen v und $v' - v$. Der Ursprung ist der Punkt O. Bei $T = \infty$ ist $v' - v$ für alle Werthe von v gleich $-b$. In der Figur ist dafür eine der v-Axe parallele Gerade angegeben. Natürlich würde, wenn auch die Veränderlichkeit von b mit dem Volumen in Rechnung gezogen werden konnte, diese Gerade in eine Curve verändert werden müssen, welche bei grossem Volum sich zu der jetzt gezeichneten Lage asymptotisch nähert, und welche beim Grenzvolum der v-Axe merklich näher gerückt ist. Freilich, alle Kurven wären dadurch zu modificiren, insbesondere in der Region der kleinen Volumen.

Bei unendlichem Druck ist für alle Temperaturen der Werth von $v' - v$ gleich $-b$. Daher gehen alle Curven durch den nämlichen Punkt. Je nachdem die Temperatur sich erniedrigt, fangen die Curven bei unendlichem Volum höher an. Es sind gezeichnet die Curven für $T = \frac{27}{8} T_k$ (die Temperatur, wobei ein Körper bei unendlichem Volum dem Boyle'schen Gesetz folgt); für $T = \frac{27}{16} T_k$ (die Temperaturgrenze, wobei $v' - v$ einen Maximalwerth zu zeigen anfängt); für $T = \frac{9}{8} T_k$ und $T = T_k$.

Die Maxima liegen auf einer gleichschenkeligen Hyperbel, welche $v = 2b$ und $v' - v = b$ als Asymptoten hat.

Bei einigermassen grossen Volumen sind die verschiedenen Kurven nicht merklich von der v-Axe parallelen Geraden verschieden.

Sobald T unterhalb T_k fällt, kann die Grösse $v' - v$ sehr gross werden; dieses geschieht dann aber zwischen solchen Werten von v, welche innerhalb der Sättigungscurve liegen, und welche somit entweder ausnahmsweise, oder gar nicht realisirbar sind.

Hat man nun für beide Stoffe, aus welchem das Gemisch sich zusammensetzen wird, solche Curven construirt, deren Dimension und Gestalt von b und $\frac{a'}{b}$ abhängen werden, so erhält man daraus die graphische Darstellung von

$$(1-x)(v_1'-v_1)+x(v_2'-v_2),$$

indem man jedesmal zwei Punkte dieser Curven durch eine Gerade vereinigt, und darauf einen Punkt nimmt, welcher die Gerade in umgekehrtem Verhältniss von x und $1-x$ vertheilt. Die zwei gewählten Punkte müssen stets zu Werthen von v_1 und v_2 gehören, welche unter gleichem Drucke vorkommen. Die in dieser Weise erhaltene Curve wird um so mehr zu $v_1'-v_1$ sich nähern, desto kleiner x ist, und kann in gewisser Hinsicht als eine Mittelcurve betrachtet werden. Hat man nun auch $v'-v$ construirt, so findet man Δ_v, indem man die Differenz zwischen den Ordinaten der resultierenden Curve der zwei erstgenannten, und der letztgenannten nimmt, jedesmal für solche Werthe von v, welche bei gegebenem p vorkommen.

Obgleich aus dieser Constructionsart von Δ_v der Verlauf dieser Grösse nicht in Einzelheiten folgt, so sind daraus doch wohl einige allgemeine Regeln zu ziehen. Wie schon bemerkt wurde, finden wir für $v=\infty$ den früheren Werth zurück, nl. $x(1-x)(\Delta_{a'}-\Delta_b)$. Für den Grenzwerth an der anderen Seite finden wir:

$$-\Delta_v=b_1(1-x)+b_2x-b_x=x(1-x)\Delta_b,$$

somit eine Contraction. In allen diesen Fällen, in welchen $\Delta_{a'}-\Delta_b$ positiv ist, wird es also auch einen Druck geben, unter welchem die Mischung ohne Volumänderung stattfindet. Bei grossen Volumen, wobei $v_1'-v_1$, $v_2'-v_2$ und $v'-v$ fast unverändert bleiben, wird Δ_v auch nicht viel variieren, d. h. absolut betrachtet — aber relativ in Bezug auf den Grenzwerth würde dieses ansehnlich sein können. Doch jedenfalls erweist sich, dass wenn keiner der drei Stoffe, nl. die Componenten und das Gemisch sich merklich unterhalb der kritischen Temperatur befinden[1], der absolute Werth von Δ_v über den ganzen Verlauf der Isotherme innerhalb endlicher Grenzen bleibt.

Versuchen wir Δ_p' direkt zu berechnen, nl. die Druckerhöhung, welche auf dem Gemisch angewendet werden soll,

---

[1]) Für das Gemisch wird hier unter kritischer Temperatur verstanden diejenige, welche aus a_x und b_x in der nämlichen Weise berechnet wird wie bei einem einheitlichen Stoffe.

damit das Volum gleich der Summe der einzelnen Volumen bleibt, so finden wir dafür folgenden Ausdruck:

$$\frac{\Delta_p'[v_1(1-x)+v_2x]}{x(1-x)}=$$

$$=-\frac{\frac{v}{v-b_x}(b_1+b_2-2b_{1\cdot 2})+b_1\left(\frac{v_2-b_2}{v_1-b_1}-1\right)+b_2\left(\frac{v_1-b_1}{v_2-b_2}-1\right)}{(v_1-b_1)(1-x)+(v_2-b_2)x}(1+\alpha t)+$$

$$+\frac{a_1\frac{v_2}{v_1}+a_2\frac{v_1}{v_2}-2a_{1\cdot 2}}{v_1(1-x)+v_2x}.$$

Für Volumen, welche nicht all zu klein sind, z. B. für die, welche bis 0,03 gehen, wäre annäherungsweise zu setzen:

$$\Delta_p'=\frac{x(1-x)}{[v_1(1-x)+v_2x]^2}\left[\left(a_1\frac{v_2}{v_1}+a_2\frac{v_1}{v_2}-2a_{1\cdot 2}\right)-\right.$$

$$\left.-(b_1+b_2-2b_{1\cdot 2})(1+\alpha t)\right].$$

Lässt man v_1 und v_2 unverändert, und ändert man nur den Werth von x, so ist Δ_p' Maximum, wenn $\frac{x}{1-x}=\frac{v_1}{v_2}$. Dieses führt zu der Regel, das der Maximalwerth von Δ_p', welcher bei geringen Werthen von p bei Gemengen gleicher Zusammensetzung gefunden wird $\left(x=\frac{1}{2}\right)$, bei Druckerhöhung nach Gemischen übergeht, wo diejenige Componente in Uebermaass ist, welche am meisten zusammendrückbar ist. Da bei sehr geringen Volumen Δ_v sein Vorzeichen wechselt, so muss das auch mit Δ_p' der Fall sein.

Sei $a_1-b_1(1+\alpha t)=0$, so befolgt die erste Komponente das Boyle'sche Gesetz. Ebenso, wenn $a_2-b_2(1+\alpha t)=0$ ist, die zweite Componente. Ist $a_{1\cdot 2}-b_{1\cdot 2}(1+\alpha t)=0$, so gilt das Dalton'sche Gesetz. Und schliesslich, wenn $(a_1+a_2-2a_{1\cdot 2})-$ $-(b_1+b_2-b_{1\cdot 2})(1+\alpha t)=0$, so giebt es keine Volumcontraction, und gilt das Amagat'sche Gesetz. Bei alle diesem sind sehr grosse Gasvolumen vorausgesetzt. Nennen wir die Temperaturen, wobei diese vier Relationen erfüllt sind, t_a, t_b, t_c und t_d. Ist $t_a>$ $>t_b>t_c$, so ist auch $t_d>t_c$. Die Voraussetzung $t_a>t_b>t_c$ ist erfüllt, wenn von den beiden Componenten Gemische gebildet werden können, für welche die kritische Temperatur unterhalb

derjenigen der Componenten liegt[1]). Dann ist somit t_c der niedrigste dieser vier speciellen Temperaturen.

Umgekehrt wird t_c der höchste dieser vier Temperaturen sein, wenn es Gemische gäbe, deren kritische Temperatur höher ist als die der Componenten. Im Allgemeinen besteht zwischen diesen vier Temperaturen die Beziehung:

$$b_1 t_a + b_2 t_b = 2 b_{1 \cdot 2} t_c + (b_1 + b_2 - 2 b_{1 \cdot 2}) t_d.$$

Führen wir eine Temperatur t_m ein, derart dass

$$(b_1 + b_2) t_m = b_1 t_a + b_2 t_b,$$

so liegt t_m immer zwischen t_c und t_d, während die Entfernung zwischen t_m und t_c kleiner ist als die zwischen t_m und t_d.

---

3. Um bei Gemengen von zwei Stoffen über die Grösse der Volum- und Druckcontraction urtheilen zu können, wird es nöthig sein, dass man bei den verschiedenen Mischungsverhältnissen die Drucke anzugeben weiss, unter welchen in gleichem Volum und bei gleicher Temperatur eine gleich grosse Molecülzahl gegenwärtig ist. Gäbe es keine Abweichung vom Boyle'schen Gesetz, so müssten die dazu erforderlichen Drucke gleich sein. Nimmt man für ein Gemisch als Zustandsgleichung an:

$$\left(p + \frac{a_x}{v^2}\right)(v - b_x) = MRT,$$

so ist dass zweite Glied dieser Gleichung bei gegebener Temperatur nur constant für eine gleiche Anzahl Molecüle, und es wird folglich für gleiche Werthe von v der Werth von p, aus dieser Gleichung berechnet, der Druck sein, welche obiger Bedingung genügt. Nimmt man den Druck von 1 Atmosphäre als Druckeinheit an, und das Volum, welches eine moleculare Menge des Gemisches unter diesem Druck einnimmt, als Volumeinheit, so ist der Werth des zweiten Gliedes gleich

$$(1 + a_x)(1 - b_x)(1 + \alpha t),$$

wofür mit genügendem Annäherungsgrad geschrieben werden kann:

$$(1 + a_x - b_x)(1 + \alpha t).$$

---

[1]) Moleculartheorie, S. 20.

Nennen wir den Werth des Druckes, welcher als Druckeinheit gewählt ist, p_o, und das Volum, welches eine moleculare Menge unter diesem Druck bei 0° einnimmt, $(v_o)_x$, so wird die Zustandsgleichung:

$$\left[p + a_x p_o \frac{(v_o)_x^2}{v^2}\right]\left[v - b_x (v_o)_x\right] = p_o (v_o)_x (1 + a_x)(1 - b_x)(1 + \alpha t),$$

aus welcher gefolgert werden kann, dass, wenn wir für verschiedene Gemische, bei gleichem v und bei gleicher t, den Werth von p derart annehmen, dass die ersten Glieder, und somit auch die zweiten Glieder gleich sind, der Bedingung genügt wird, dass in 1 cm³ gleich viel Molecüle gegenwärtig sind.

Das einfache Resultat ist somit, dass man für die verschiedenen Gemische die Menge so wählt, dass

$$(v_o)_x (1 + a_x)(1 - b_x)$$

gleich gross ist. Da $p_o (v_o)_x (1 + a_x)(1 - b_x)(1 + \alpha t)$ der Grenzwerth des Produktes $p\,v$ ist, so wird also auch obiger Bedingung befriedigt, wenn dieser Grenzwerth für die verschiedenen Gemische gleich ist.

Bei den Beobachtungen über Gemenge von CO_2 und H_2 von Verschaffelt[1]) hat der Beobachter zur Bestimmung der Volumen, welche gleich viel Molecüle enthalten, einen Weg befolgt, welcher darauf hinauskommt, dass $(v_o)_x (1 + a_x)(1 - b_x)$ bestimmt wird, während er meint, dass die Bestimmung des Grenzwerthes von $p\,v$ nicht zum Ziele führt. Ich meine dieses aus seiner Bemerkung auf S. 398 (l. c.) „Aus dem Gesichtspunkt u. s. w.“ schliessen zu müssen.

Wie dem auch sei, ich werde zeigen, dass beide Wege zum Ziele führen können. Zu gleicher Zeit wünsche ich zu untersuchen, inwiefern seine Beobachtungen mit der von mir gegebenen Zustandsgleichung in Uebereinstimmung sind. Aber erst eine Bemerkung über die richtige Gestalt der Zustandsgleichung eines Gemenges, d. h. über den Werth der Grössen a_x und b_x.

Ich habe dafür früher immer folgende Ausdrücke angenommen:

$$a_x = a_1 (1 - x)^2 + 2\, a_{1 \cdot 2}\, x (1 - x) + a_2\, x^2$$

---

[1]) Versl. K. A. v. W. Amsterdam 1899.

und

$$b_x = b_1 (1-x)^2 + 2\, b_{1\cdot 2}\, x (1-x) + b_2 x^2.$$

Es ist leicht ersichtlich, dass, wenn man vollkommen genau sein will, zu setzen wäre:

$$a_x (v_o)_x^2 = a_1 (v_o)_1^2 (1-x)^2 + 2\, a_{1\cdot 2} (v_o)_1 (v_o)_2\, x (1-x) + a_2 (v_o)_2^2 x^2$$

und

$$b_x (v_o)_x = b_1 (v_o)_1 (1-x)^2 + 2\, b_{1\cdot 2} \sqrt{(v_o)_1 (v_o)_2}\, x (1-x) + b_2 (v_o)_2^2 x^2.$$

Wären $(v_o)_1$, $(v_o)_2$ und $(v_o)_x$ an einander gleich zu setzen, so besteht zwischen den beiden Werthen von a_x und b_x keine Verschiedenheit; und jedenfalls wird, wenn die Beobachtungen über die Gemenge nicht den höchsten Genauigkeitsgrad besitzen, die Differenz kaum bemerkbar sein. Aber erstens braucht man, der vollkommenen Richtigkeit der theoretischen Betrachtungen wegen, den genauen Ausdruck zu kennen, und zweitens scheinen die Beobachtungen von Verschaffelt den hohen Genauigkeitsgrad beabsichtigt und vielleicht erreicht zu haben, wobei Abweichungen zwischen den beiden Werthen von a_x und b_x Einfluss ausüben könnten.

Gehen wir jetzt dazu über, zu untersuchen, inwiefern es Verschaffelt gelungen ist, die Volumina zu bestimmen, welche unter dem Druck von 1 Atm. eine gleiche Molecülzahl enthalten.

Er setzt zu diesem Zweck für $y = 1 + a_x - b_x$:

$$y = 0{,}99931 + 0{,}006 (1-x)^2.$$

Diese Formel liefert für H_2 $(x = 1)$ den Werth 0,99931. Für CO_2 $(x = 0)$ den Werth 1,0053, und für $x = \frac{1}{2}$ den Werth 1,00081. Mit Hülfe dieser drei, Beobachtungen entnommenen Werthen, hat er seine Formel berechnet, indem er voraussetzte, dass $y = a + bx + cx^2$ gesetzt werden dürfte.

Nach der Theorie muss der Factor, mit welchem $(v_o)_x$ zu multipliciren ist, damit gleich grosse Werthe bekommen werden, gleich sein an

$$(1 + a_x)(1 - b_x) = 1 + a_x - b_x .$$

Durch Annahme des letzteren Ausdruckes macht man schon eine Annäherung. Aber sogar mit dieser Annäherung findet man, da

$$(v_o)_1\,(1 + a_1 - b_1) = (v_o)_2\,(1 + a_2 - b_2) = (v_o)_x(1 + a_x - b_x)$$

ist, aus

$$y = 1 + a_x - b_x = 1 + \frac{a_1\,(v_o)_1{}^2\,(1-x)^2 + 2\,a_{1\cdot 2}\,(v_o)_1(v_o)_2\,x\,(1-x) + a_2\,(v_o)_2{}^2 x^2}{(v_o)_x{}^2} -$$

$$- \frac{b_1\,(v_o)_1\,(1-x)^2 + 2\,b_{1\cdot 2}\sqrt{(v_o)_1\,(v_o)_2}\,x\,(1-x) + b_2\,(v_o)_2\,x^2}{(v_o)_x}$$

den Ausdruck

$$y = 1 + (1 + a_x - b_x)^2\left[a_1\,\frac{(1-x)^2}{(1+a_1-b_1)^2} + 2\,a_{1\cdot 2}\,\frac{x\,(1-x)}{(1+a_1-b_1)(1+a_2-b_2)} +\right.$$

$$\left. + \,a_2\,\frac{x^2}{(1+a_2-b_2)^2}\right] - (1 + a_x - b_x)\left[b_1\,\frac{(1-x)^2}{1+a_1-b_1} +\right.$$

$$\left. + \,2\,b_{1\cdot 2}\,\frac{x\,(1-x)}{\sqrt{(1+a_1-b_1)(1+a_2-b_2)}} + b_2\,\frac{x^2}{1+a_2-b_2}\right],$$

sodass wiederum nur bei einer neuen Annäherung ein Ausdruck von der Gestalt $y = a + b\,x + c\,x^2$ gefunden wird. Alle diesem kann Abweichung geben, aber dennoch wird der Fehler, welchen man mit der Annahme dieses Ausdrucks macht, gering bleiben — und meine Beschwerde gegen die Formel

$$y = 0{,}99931 + 0{,}006\,(1 - x)^2$$

ist dann auch eine andere.

Verschaffelt bemerkt selber, dass, wenn er zur Bestimmung der Werthe von a, b und c von anderen experimentellen Daten ausgegangen wäre, er die nachfolgende Formel gefunden hätte:

$$y = 0{,}9995 + 0{,}00136\;(1 - x) + 0{,}0056\;(1 - x)^2.$$

Aber er benutzt die erst gegebene — und nun will ich zeigen, dass die letztere nahezu in Uebereinstimmung mit seinen eigenen Beobachtungen ist, und dass die erstere jedenfalls nicht richtig sein kann.

Wenn man zwei Gase mit einander in allerlei Verhältnissen mischt, und das erste Gas (CO_2) weicht nach der einen Seite vom Boyle'schen Gesetz ab, während das andere Gas (H_2) nach der anderen Seite abweicht, so giebt es sicherlich ein Gemisch, welches bei grossem Volum dem Boyle'schen Gesetz folgt. Was bei einem einfachen Gas durch Temperaturerhöhung erzielt werden kann, geschieht alsdann durch

Aenderung des Mischungsverhältnisses. Für ein derartiges Gemenge ist $y = 1$. Aus der Formel

$$1 = 0{,}99931 + 0{,}006\,(1 - x)^2$$

geht hervor $x = \frac{2}{3}$ ungefähr. Aus der Formel

$$1 = 0{,}9995 + 0{,}00136\,(1 - x) + 0{,}0056\,(1 - x)^2$$

folgt $x = 0{,}8$.

Nun theilt Verschaffelt Beobachtungen mit für $x = 0{,}7963$ und $x = 0{,}6445$. Nimmt man die Producte pv für $x = 0{,}7963$, so findet man in Reihenfolge die Zahlen

1,0740 1,0756 1,0764 1,0749 1,0748.

Bei $v = 0{,}02$ ist dieser Werth noch 1,0750 und erst bei $v = 0{,}01$ ist er zu 1,0960 emporgestiegen.

Aus diesen Werthen von pv schliesst man, dass man es mit einem Gemisch zu thun hat, welches auf der Grenze steht, bei grossen Volumen dem Boyle'schen Gesetze zu gehorchen. Aus der langen Reihe grösserer Volumen, wobei thatsächlich Gleichheit dieses Productes gefunden ist, wäre eigentlich herzuleiten, dass es noch etwas im Sinne von CO_2 abweicht, und dass x also noch etwas grösser sein müsste, um ein Gemisch zu haben, welches nur bei sehr grossen Volumen dem Boyle'schen Gesetze folgt, aber doch vom Anfang an ein zunehmendes Product zeigt.

Nimmt man den Werth von pv beim Gemisch, wobei $x = 0{,}6445$ war, so findet man:

1,0431 1,0425 1,0413 1,0411 1,0413 1,041,

während bei $v = 0{,}02$ das Product zu 1,036 gefallen ist, und bei $v = 0{,}01$ noch weiter bis 1,021. Aus der erst gegebenen Werthreihe würde man vielleicht noch Zweifel hegen, ob auch dieses Gemisch vielleicht dem Boyle'schen Gesetze folgt, aber der Werth bei $v = 0{,}01$, welcher noch merklich kleiner geworden ist, entscheidet und zeigt überzeugend, dass dieses Gemisch noch im Sinne von CO_2 abweicht. Mein Schluss ist also, dass für das Gemenge, wofür $y = 1$ ist, der Werth von x nicht unterhalb 0,8 fallen kann.

Bei einem dergleichen Gemenge ist das Product pv gleich $1 + \alpha t$, oder ($t = 18^0$) $pv = 1{,}06606$. Für diesen Werth

fanden wir oben 1,074. Daraus würde hervorgehen, dass, wenn Verschaffelt das Volumen = 0,03 setzt, es thatsächlich = 0,02983 war. Da eine ähnliche Differenz auch bei den folgenden Volumen gefunden wird, so würde dieses bedeuten, dass er die Volumeneinheit ungefähr $^1/_2 {}^0/_0$ zu gross genommen hat — ein Fehler, welcher den Betrag der oben erörterten Correctionen übersteigt. Wollte man diesem Fehler nicht beistimmen, so würde man das Gemenge, für welches $pv = 1 + \alpha t$ ist, bei geringeren Werthen von x suchen müssen, was, wie oben gezeigt wurde, mit dem Verlauf der Zusammendrückbarkeit streitig ist.

Nehmen wir 35,80 als Werth des Druckes, welchen ein Gas ausüben würde, falls es dem Boyle'schen Gesetz folgte. Dann finden wir bei jeder Beobachtungsreihe (Siehe Tabelle XII, S. 400 l. c.) beim Volum $x = 0{,}02983$ den Druck angegeben, welcher von 35,8 abgezogen werden muss, um den Einfluss der Abweichungen zu finden.

Setzen wir

$$35{,}8 - p = \frac{a_x - b_x\,(1 + \alpha\,t)}{v^2}\,,$$

so wird aus dieser angenäherten Beziehung $a_x - b_x\,(1 + \alpha t)$ für jedes Mischungsverhältniss berechnet werden können. Berechnet man $a_1 - b_1\,(1 + \alpha t)$ für CO_2, so findet man 0,00614; und für $a_2 - b_2\;(1 + \alpha t)$ bei H_2 findet man den Werth $-0{,}000454$. Mit Hülfe dieser Werthe kann man in

$$y' = 1 + a_x - b_x(1 + \alpha\,t) = a' + b'x + c'x^2$$

die Constanten bestimmen, wenn man noch den Umstand benutzt, dass für $x = 0{,}8$, $y' = 1$ gefunden werden muss. Man findet dann:

$$y' = 0{,}999546 + 0{,}001189\,(1 - x) + 0{,}005405\,(1 - x)^2,$$

eine Gleichung, welche eine grosse Uebereinstimmung zeigt mit derjenigen, welche Verschaffelt nicht benutzen zu müssen meinte, und welche jetzt doch ganz aus seinen eigenen Beobachtungen hergegleitet ist.

In der nachfolgenden Tabelle finden wir den Werth von y für Werthe von $x = 0{,}1$, $0{,}2$ etc.

x	y'
$x = 0$	$y' = 1{,}00614$
0,1	1,00499
0,2	1,00396
0,3	1,00303
0,4	1,00220
0,5	1,00149
0,6	1,00089
0,7	1,00039
0,8	1,00000
0,9	0,99972
1	0,99954

Durch Anwendung der angenäherten Formel

$$(35{,}8 - p)\,v^2 = a_x - b_x(1 + \alpha t)$$

findet man aus den Beobachtungsreihen:

x	y'
$x = 0{,}0995$	$y' = 1{,}00483$
0,1990	1,00398
0,3528	1,00276
0,4993	1,00177
0,6445	1,00093
0,7963	1,00000
0,8972	0,99965

Eine einigermassen bedeutende Abweichung findet man nur bei $x = 0{,}5$.

Aus

$$y' - 1 = a_x - b_x(1 + \alpha t) = -\,0{,}000454 + 0{,}001189\,(1 - x) + \\ + 0{,}005405\,(1 - x)^2$$

berechnet man für $t = 18^0$ C.:

$$a_{12} - b_{1\cdot 2}(1 + \alpha t) = 0{,}0001375,$$

und

$$a_1 + a_2 - 2\,a_{1\cdot 2} - (b_1 + b_2 - 2\,b_{1\cdot 2})(1 + \alpha t) = 0{,}005404.$$

Diesem Werthe von $a_{1\cdot 2} - b_{1\cdot 2}(1 + \alpha t)$ zufolge wäre die Abweichung vom Dalton'schen Gesetz in dem gewöhnlichen Sinne[1]), d. h. derart, dass der Druck des Gemisches bei grösseren Volumen kleiner ist als die Summe der einzelnen Drucke, während bei kleineren Volumen Zeichenwechsel stattfindet. Der Kleinheit von $a_{1\cdot 2} - b_{12}\,(1 + \alpha t) = 0{,}0001375$ wegen, wird die Abweichung nur gering sein. Wir können dieses Kenn-

[1]) Vergl. S. 60.

zeichen an den Beobachtungen von Verschaffelt (Tabelle XII) prüfen für $x = \frac{1}{2}$. So ist für $v = 0,03$ $p_1 = 28,9$ und $p_2 = 36,31$. Mischt man eine gleiche Anzahl Molecüle CO_2 und H_2, sodass $x = \frac{1}{2}$ ist, im nämlichen Volumen $v = 0,03$, so hat man in diesem Volum zweimal so viel Molecüle, und folglich die ursprüngliche Anzahl in $v = 0,015$. Für diesen Volum findet Verschaffelt $p = 65$. Der Werth von $p_1 + p_2$ ist $= 65,21$. Ebenso ist bei

v	p_1	p_2	$p_1 + p_2$
0,028	30,58	38,97	69,55
0,026	32,40	42,04	74,44
0,024	34,38	45,65	80,03
0,022	36,55	49,94	86,49
0,020	39,08	55,10	94,18

und bei

v	p
0,014	69,30
0,013	74,30
0,012	80,00
0,011	86,75
0.010	94,40

Im Falle von CO_2 und H_2 ist also nicht $a_{1 \cdot 2} - b_{1 \cdot 2}(1 + \alpha t)$ gross und $(a_1 + a_2 - 2a_{1 \cdot 2}) - (b_1 + b_2 - 2b_{1 \cdot 2})(1 + \alpha t)$ klein, doch umgekehrt. Das letztere wird zu erwarten sein bei Stoffen, welche bedeutend in physikalsichen Eigenschaften verschieden sind.

In meinen vorhergehenden Mittheilungen habe ich zwei Annährungsregeln für Gemische besprochen, nl. das Dalton'sche Gesetz und das Amagat'sche Gesetz. Man könnte ein drittes Näherungsgesetz geben, nl. Folgendes: Ein Stoff übt in einem Gemenge den nämlichen Druck aus, als ob die anderen Molecüle durch Molecüle von ihrer eigenen Art ersetzt wären. Nennen wir den Druck, welchen das erste Gas in einem gewissen gegebenen Volum ausüben würde, wenn alle Molecüle gleichartig wären, p_1, und den für das zweite Gas p_2, so kommt dieses Näherungsgesetz darauf nieder, dass man setzt:

$$p = p_1(1 - x) + p_2 x.$$

Aus der graphischen Darstellung von Verschaffelt auf S. 395 l. c. geht hervor, dass für CO_2 und H_2

$$p - [p_1(1 - x) + p_2 x]$$

positiv ist.

Aus der Zustandsgleichung ist für diese Differenz herzuleiten:

$$p - p_1(1-x) - p_2 x =$$
$$= x(1-x)\frac{(a_1 + a_2 - 2a_{1\cdot 2}) - (b_1 + b_2 - 2b_{1\cdot 2})(1+\alpha t)}{v^2},$$

nl. für alle Volumen, welche gross genug sind, um statt $\frac{v}{v-b}$ setzen zu können $1+\frac{b}{v}$. Wir ersehen somit, dass dieses dritte Näherungsgesetz für grosse Volumen mit dem Amagat'schen koincidirt.

Bei gegebenem Volum ist p also eine Function zweiten Grades von x, und es wird die Maximalabweichung bei $x = \frac{1}{2}$ gefunden werden müssen.

Für $v = 0{,}024$ giebt die nachfolgende Tabelle den berechneten und den beobachteten Werth des Druckes.

In der Formel $p = p_1(1-x) + p_2 x + A x(1-x)$ ist $A = 8$ gesetzt.

$x =$	0	0,05	0,1	0,2	0,3528	0,5
p berechnet	34,38	35,32	36,22	37,91	40,18	42,01
p beobachtet	34,38	35,53	36,54	38,04	40,12	41,80

$x =$	0,6445	0,8	0,9	1
p berechnet	43,47	44,67	45,24	45,65
p beobachtet	43,33	44,80	45,48	45,65

Für den Werth, welchen wir für A mittelst der Beziehung

$$A = \frac{(a_1 + a_2 - 2a_{1\cdot 2}) - (b_1 + b_2 - 2b_{1\cdot 2}(1+\alpha t)}{v^2}$$

berechnen könnten, würden wir mit $\Delta_a - \Delta_b(1+\alpha t) = 0{,}005405$ (siehe oben) ca. 9,5 finden.

Die Berechnung für p mit $A = 9{,}5$ giebt fast vollkommenen Anschluss für x und $1-x$ klein, aber dann sind die Differenzen für Werthe von x in der Nähe von $\frac{1}{2}$ wiederum grösser. Aus $A = 8$ würde $\Delta_a - \Delta_b(1+\alpha t) = 0{,}00461$ hervorgehen.[1]

---

[1]) Die Koëfficienten in der Gleichung

$$y' = 0{,}999546 + 0{,}001189(1-x) + 0{,}005405(1-x)^2$$

haben wir, ausser mit den Daten für CO_2 und für H_2, aus der Voraus-

Aus alle diesem folgt, dass absolute Uebereinstimmung zwischen der Theorie, und den Beobachtungen von Verschaffelt noch nicht besteht. Aber die Differenzen bleiben unterhalb 1 %. Es wäre voreilig, schon jetzt entscheiden zu wollen, ob die Differenzen der Theorie oder dem Experimente zuzuschreiben sind. Wohl aber kann gesagt werden, dass bei diesen Beobachtungen die Differenzen kleiner sind als bei den bis jetzt von mir geprüften. Und die Thatsache, dass bis heute, je nachdem die Beobachtungen zu höherer Genauigkeit gebracht werden, die Differenzen kleiner werden, scheint mir im Vortheil der Theorie zu sprechen.

---

4. Eine dergleiche Untersuchung über die Abweichungen von den drei auf den vorhergehenden Seiten besprochenen Näherungsregeln für Gemische ist von Quint selber bei seinen eigenen Beobachtungen ausgeführt. Diese Beobachtungen beziehen sich auf Gemische von ClH und C_2H_6. Dieselben sind im Auszug mitgetheilt in der Versl. K. A. v. W. Amsterdam 1899, und in extenso in seiner Dissertation, Amsterdam 1900. Diese Untersuchung bestätigt völlig die gegebenen Regeln, und wo Abweichungen sich zeigten, da konnte die Ursache einer solchen Abweichung gefunden werden, indem man von den angenäherten Regeln zu der Gleichung der Isotherme selber überging. Für diese Discussion muss ich auf seine Habilitationsschrift hinweisen. Eine einzelne Bemerkung will ich nach Anlass dieser Beobachtungen hier noch anführen.

Zeichnet man die Curven $p =$ const. bei gegebener Temperatur in der v, x-Ebene, und zugleich die Gerade, welche den Anfangs- und Endpunkt eines solchen Isopiesten vereinigt,

---

setzung berechnet, dass $y = 1$ ist für $x = 0{,}8$. Setzt man $y = 1$ für $x = 0{,}82$, so werden die Koëfficienten:

$$y' = 0{,}999546 + 0{,}001618\,(1 - x) + 0{,}00497\,(1 - x)^2.$$

Diese Werthe der Koëfficienten erachte ich für wahrscheinlicher; dann stimmen auch die Zahlen der beiden Tabellen auf S. 34 besser überein.

Mit diesen Koëfficienten ist

$$a_{1\cdot 2} - b_{1\cdot 2}(1 + \alpha t) = 0{,}000355$$

und

$$(a_1 + a_2 - 2\,a_{1\cdot 2}) - (b_1 + b_2 - 2\,b_{1\cdot 2})(1 + \alpha t) = 0{,}00497.$$

so erblickt man sogleich den Werth von $\Delta_v = v - (1 - x)v_1 - x v_2$. Bei sehr grossen Volumen sind v_1 und v_2 nahezu gleich, und es ist der Isopiest eine Curve, welche die convexe Seite nach der Seite der grossen Volume wendet. In dem Maasse als der Druck zunimmt, werden v_1 und v_2 kleiner und im Allgemeinen mehr verschieden. Zu Folge der Eigenschaft, dass Δ_v nahezu constant ist, wird der Isopiest sich nicht parallel verschieben, doch gemäss der Bewegung der Geraden, welche seine Endpunkte verbindet, umgeformt werden. Nun kann der Umstand vorkommen, dass an einem gewissen Punkte des Isopiesten eine Tangente parallel der x-Axe gezogen werden kann. Für einen derartigen Punkt ist $\left(\frac{d v}{d x}\right)_p = 0$. Aber da

$$\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_p = - \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_v}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_x}$$

ist, so coincidirt diese Bedingung mit $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_v = 0$.

Nun ist

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_v = \frac{M R T \frac{d b}{d x}}{(v - b)^2} - \frac{\frac{d a}{d x}}{v^2},$$

und für sehr grosse Volumen wird folglich der Umstand, dass $\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_p = 0$ ist, zusammenfallen mit dem Umstand, dass $\frac{d(a - b M R T)}{d x} = 0$ ist. Ist dieses Letztere der Fall, so giebt es unter allen Gemischen, welche aus den gewählten Komponenten gebildet werden können, ein Gemisch, welches entweder in minimalem oder in maximalem Betrage vom Boyle'schen Gesetze abweicht. Nimmt man an, dass ein Gas im positiven Sinne abweicht, wenn $a - b(1 + \alpha t)$ positiv ist, so kann von einer minimalen Abweichung die Rede sein, wenn

$$\frac{d^2 [a - b(1 + \alpha t)]}{d x^2} > 0,$$

oder

$$(a_1 + a_2 - 2 a_{1 \cdot 2}) - (b_1 + b_2 - 2 b_{1 \cdot 2})(1 + \alpha t) > 0,$$

und umgekehrt. Liegt der Werth von x, für welchen der erste Differentialquotient $= 0$ ist, zwischen 0 und 1, so wird

es ein Gemisch mit minimaler Abweichung geben können. Dieses ist bei den Beobachtungen von Quint der Fall.

Für $a_x - b_x(1 + \alpha t)$ findet er bei $t = 52{,}5^0$ C. die Formel

$$0{,}00555 - 0{,}00125\,x + 0{,}00355\,x^2,$$

und folglich zur Bestimmung von x für das Gemenge mit minimaler Abweichung:

$$-0{,}00125 + 0{,}0071\,x = 0,$$

oder

$$x = \frac{12{,}5}{71} = 0{,}176.$$

Da die Abweichung vom Boyle'schen Gesetz zu Folge hat, dass ein Gas ein kleineres Volum einnimmt als aus diesem Gesetz hervorgehen würde, so wird eine minimale Abweichung einen Maximumvolum ergeben.

Bei steigendem Druck ändert sich der Werth von x, wie aus der Bedingung

$$\frac{da}{dx} - \left(\frac{v}{v-b}\right)^2 MRT\frac{db}{dx} = 0$$

hervorgeht.

Wir können letztere Gleichung auch so schreiben:

$$\frac{d[a - b(1 + \alpha t)]}{dx} = \frac{da}{dx}\left(\frac{2b}{v} - \frac{b^2}{v^2}\right),$$

woraus hervorgeht, dass bei steigendem Druck, oder Volumabnahme, der Werth von x sich nach der Seite des Componenten mit dem grössten Molecül (b) ändert. Bei den Beobachtungen von Quint also nach der Seite des C_2H_6. So findet er für $v = 0{,}018$, doch bei einigermaassen niedrigerer Temperatur ($t = 41{,}45^0$ C.) den Werth $x = 0{,}26$. Bei der Besprechung der Faltenpunktscurve wird sich ergeben, dass bei noch kleinerem Werth von v, x zu einem noch viel höheren Werth ansteigt.

Und aus

$$\frac{v}{v-b} = \sqrt{\frac{\frac{da}{dx}}{\frac{db}{dx}(1 + \alpha t)}}$$

kann für jeden Werth von x der Werth von v berechnet werden. Für alle Werthe von x, welche geringer sind als der,

welcher bei $v = \infty$ gilt, findet man einen Werth von v, welcher stets fällt, wenn x ansteigt.

Bei gegebener t ist der Ort der Punkte, für welche $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_v$ oder $\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_p = 0$ ist, für das Gemisch ClH und C_2H_6 und für dergleichen Gemenge, eine Curve einfacher Gestalt. Für den Werth von x, für welchen

$$\frac{\frac{d a}{d x}}{(1 + \alpha t)\frac{d b}{d x}} = 1$$

ist, ist $v = \infty$, und verläuft also jene Curve asymptotisch einer der v-Axe parallelen Geraden, während für kleiner werdende v der Werth von x zunimmt. Dürfte für $x = 1$ der Werth von

$$\frac{\frac{d a}{d x}}{(1 + \alpha t)\frac{d b}{d x}}$$

zu 1,44 angestiegen sein, so verlässt die erwähnte Curve die v, x-Ebene bei $v = 6\,b_2$.

Der Einfluss der Temperatur wird bei constantem Werth von x durch die nachfolgende Formel angegeben:

$$\frac{d v}{d T} = \frac{1}{2 T}\frac{v(v - b)}{b},$$

woraus hervorgeht, dass bei steigender Temperatur alle Volumen grösser werden und umgekehrt.

Drittes Kapitel.

§ 1.

Gleichgewichtsbedingungen bei koexistirenden Phasen.

Schon bei einem einheitlichen Stoff ist die Kenntniss der Zustandsgleichung nicht genügend. Man braucht ausserdem eine Regel zur Beantwortung der Frage, wann die Homogenität verbrochen wird, und welche die Eigenschaften der alsdann auftretenden koexistirenden Phasen sind. Obgleich diese Eigenschaften, und also die Koexistenzbedingungen, ebenso wie die Zustandsgleichung selbst, aus mechanischen (kinetischen) Betrachtungen hergeleitet werden könnten[1]), ist es üblicher, dieselben durch thermodynamische Betrachtungen aus der Zustandsgleichung herzuleiten.

Die bekannte, von Maxwell gegebene Regel, welche uns lehrt, wie die gerade Linie der Verdampfung durch die Isotherme gezogen werden soll, kann bei einem einheitlichen Stoff betrachtet werden das Resultat darzustellen von dem, was aus der Thermodynamik herzuleiten ist. Eine ganze Reihe von Erscheinungen, Alles was sich auf die gesättigten Dämpfe bezieht, z. B. Spannung bei einer gegebenen Temperatur, Dichte von Flüssigkeit und Dampf, latente Wärme, verlangt die Kenntniss nicht nur von der Zustandsgleichung, sondern auch von den aus der Thermodynamik hergeleiteten Koexistenzbedingungen. Bei einem Gemenge ist diese Reihe noch ausgedehnter, weil auch die Zusammensetzung der koexistirenden Phasen verschieden ist, und weil die Lösung des Problems für alle möglichen Mischungsverhältnisse gefunden werden muss. Sogar die kritischen Umstände eines Gemenges

---

[1]) Man vergleiche u. A.: „Die kinetische Bedeutung des thermodynamischen Potentials.“ Versl. K. A. v. W. Amsterdam 1895.

sind aus der Zustandsgleichung allein nicht zu finden. Die Anwendung der thermodynamischen Gleichgewichtsregel wird folglich bei einem Gemenge in weit grösserem Umfange erforderlich sein, als bei einem einheitlichen Stoff.

Hierin ist, wenigstens theilweise, die Erklärung der Thatsache enthalten, dass — während bei der Theorie eines einheitlichen Stoffes die Discussion der Zustandsgleichung fast den ganzen Raum des 1. Theiles dieser Schrift einnimmt — in meiner „Moleculartheorie“ dagegen nur eine Seite daran gewidmet ist, und fast der ganze übrige Inhalt sich mit den Koexistenzregeln beschäftigt. Anderentheils trägt dazu der Umstand bei 1., dass beim Erscheinen der Moleculartheorie kaum Beobachtungen existirten, an welchen die Eigenschaften der Zustandsgleichung verifizirt werden konnten, und 2. dass, da die Gestalt dieser Gleichung die nämliche ist wie für einen einheitlichen Stoff, die Discutirung vieler Eigenschaften als eine unnöthige Wiederholung zu betrachten ist.

Nun besteht für ein Gemenge wohl eine Regel für die Compression zwischen dem Volum, wo die Flüssigkeitsbildung anfängt und demjenigen, wo dieselbe vollendet ist, welche mit der Maxwell'schen Regel für einen einheitlichen Stoff analog ist, und welche schon auf S. 154 des 1. Theiles dieser Schrift in nachfolgendem Wortlaut vorkommt: „Der mittlere Druck auf der theoretischen Isotherme und auf der empirischen muss gleich gross sein“. Aber diese Regel kann nicht zur Bestimmung der Koexistenzbedingungen bei Gemischen dienen, weil dort Anfangs- und Endpunkt keineswegs koexistirende Zustände angeben.

Die Koexistenzbedingungen bei einem Gemenge zweier Stoffe, welche in § 3 der Moleculartheorie hergeleitet sind, hätten unmittelbar von Gibbs entlehnt werden können. In seinem „Equilibrium of heterogeneous substances“ folgert er (Ostwald'sche Uebersetzung, S. 76) aus der Gleichung (12), nl.

$$d\varepsilon = T\,d\eta - p\,dv + \mu_1\,dm_1 + \mu_2\,dm_2,$$

mit Hülfe des von ihm in den Vordergrund gesetzten Prinzips — dass es für Koexistenz nothwendig und genügend ist, dass im ganzen Raum, in welchem sich verschiedene Phasen befinden, die Werthe von T, p, μ_1 und μ_2 überall gleich gross sind.

Der Unterschied zwischen der Darstellungsart von Gibbs und der, welche in § 3 benutzt wurde, wäre in folgender Weise anzugeben. Gibbs denkt sich fortwährend eine endliche Anzahl Phasen, während in § 3 der mehr allgemeine Fall gedacht ist, dass diese Anzahl unendlich gross sein könnte. Sobald eine äussere Kraft, z. B. die Schwerkraft wirkt, ist dieses in der That der Fall. Auch bei der Berücksichtigung der kapillaren Erscheinungen.

Denkt man sich das Gemenge der Wirkung äusserer Kräfte entzogen, und verzichtet man auf die kapillaren Erscheinungen, dann lehrt § 3, dass, wenn man für eine gegebene Temperatur den Wert von ψ für eine moleculare Menge $[M_1(1-x)+M_2 x]$ graphisch als Funktion von x und v_1 darstellt, die koexistirenden Gleichgewichte gefunden werden durch die Punkte, welche eine nämliche Berührungsebene besitzen. Aus

$$d\varepsilon = T d\eta - p\,dv + \mu_1 dm + \mu_2\,dm_2$$

geht hervor, wenn $m_1 = M_1(1-x)$ und $m_2 = M_2 x$ ist:

$$d\psi = -\eta\,dT - p\,dv + (M_2\mu_2 - M_1\mu_1)\,dx.$$

Sei jetzt $dT = 0$, und also

$$d\psi = -p\,dv + (M_2\mu_2 - M_1\mu_1)\,dx,$$

so bestimmen $-p$ und $(M_2\mu_2 - M_1\mu_1)$ die Richtung der Berührungsebene. Da die drei Grössen p_1, μ_1 und μ_2 für alle vorhandenen Phasen gleich gross sein sollen, müssen somit auch in erster Linie die Berührungsebenen an koexistirenden Punkten einander parallel sein. Weiter folgt aus

$$\varepsilon - T\eta + pv = m_1\mu_1 + m_2\mu_2,$$

(siehe Gibbs, S. 93), was in folgender Weise kann geschrieben werden:

$$\psi - v\frac{\partial\psi}{\partial v} - x\frac{\partial\psi}{\partial x} = M_1\mu_1,$$

dass die Bedingung der Gleichheit von ψ auf die Bedingung hinaus kommt, dass das von der Berührungsebene von der ψ-Axe abgeschnittene Stück für alle vorhandenen Phasen gleich gross ist.

Für einen einheitlichen Stoff vereinfacht sich dieses zum Anbringen einer Doppeltangente. Da

$$\psi = - \int p\,d v,$$

so wird das von der ψ-Axe abgeschnittene Stück gleich

$$- v \frac{\partial \psi}{\partial v} - \int p\,d v = p v - \int p\,d v$$

sein. Entsprechen die Berührungspunkte den Volumen v_1 und v_2, so wird folglich gelten müssen:

$$p v_1 - \int^{v_1} p\,d v = p v_2 - \int^{v_2} p\,d v,$$

oder

$$p (v_1 - v_2) = \int_{v_2}^{v_1} p\,d v,$$

was mit der Maxwell'schen Regel übereinstimmt.

§ 2.

Der Werth von ψ.

Für einen einheitlichen Stoff, und ebenso für einen Stoff von unveränderlicher Zusammensetzung ist

$$d \psi = - p\,d v,$$

oder

$$\psi = - M R T \log (v - b) - \frac{a}{v} + C.$$

Für $v = \infty$ ist also $\psi = - \infty$, und für $v = b$ ist $\psi = + \infty$. Da $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = - \frac{\partial p}{\partial v}$, so wird für alle Temperaturen, für welche auf der Isotherme ein Maximal- und ein Minimaldruck besteht, die ψ-Curve zwei Inflexions-Punkte besitzen, und somit eine Doppeltangente gezogen werden können. Bei zunehmender T werden sich diese Inflexionspunkte einander nähern, und bei einem gewissen Werth von T fallen sie zusammen. Oberhalb dieser Temperatur hat die ψ-Curve keinen Inflexionspunkt mehr. Die Uebergangstemperatur ist für einen einheitlichen Stoff die sogenannte kritische. Bei sehr niedrigen Temperaturen, bei welchen auch negative Werthe von p vorkommen, wird für alle Volumina, bei welchen p negativ ist, ψ mit zunehmendem Volum zunehmen — in allen anderen Fällen ist ψ eine abnehmende Function. Den absoluten Werth von ψ brauchen wir nicht zu kennen, ebenso wenig wie die ab-

soluten Werthe von ε und η bekannt zu sein brauchen. Nur Differenzen in den ψ-Werthen bei verschiedenen Volumen des Körpers kommen in Betracht.

Denken wir nun für alle Werthe von x (zwischen 0 und 1) die ψ-Kurven construirt, so müssen dieselben zu einer Ebene zusammengefügt werden, und dazu braucht man in der Gleichung

$$\psi = -MRT\log(v - b_x) - \frac{a_x}{v} + C$$

den Werth von C als Function von x zu kennen. Aber wiederum ist nicht der absolute Werth von C erforderlich. Es genügt diese Function bis auf eine lineare Function zu kennen, z. B.

$$C_1(1-x) + C_2 x.$$

Da C eine reine Function von x und nicht mehr vom Volum abhängig ist, so wird für dieselbe, für welchen Werth von v sie auch bestimmt wird, immer der nämliche Werth gefunden werden. Für $v = \infty$ kann sie mit Hülfe des sogenannten Gibb'schen Paradoxons gefunden werden. Schreiben wir:

$$\psi = -MRT\log\frac{v-b_x}{v} - \frac{a_x}{v} - MRT(1-x)\log v -$$
$$- MRTx\log v + f(x),$$

so muss für $v = \infty$

$$\psi = -MRT(1-x)\log v - MRTx\log v + f(x)$$

sein. Nun ist für $v = \infty$ $\varepsilon = C_1(1-x) + C_2 x$, und

$$\eta = M_1 R_1 (1-x)\log\frac{v}{1-x} + M_2 R_2 x \log\frac{v}{x},$$

und es wird also $\psi = \varepsilon - T\eta$, mit Rücksicht auf $M_1 R_1 = M_2 R_2 = MR$:

$$\psi = MRT(1-x)\log\frac{v}{1-x} - MRTx\log\frac{v}{x} + C_1(1-x) + C_2 x,$$

sodass

$$f(x) = MRT\left[(1-x)\log(1-x) + x\log x\right],$$

mit Fortlassung der linearen Function von x, sodass der Werth von ψ kann geschrieben werden:

$$\psi = -MRT(1-x)\log\frac{v-b_x}{1-x} - MRTx\log\frac{v-b_x}{x} - \frac{a_x}{v},$$

oder

$$\psi = -MRT\log(v - b_x) - \frac{a_x}{v} + MRT[(1-x)\log(1-x) + \\ + x\log x].$$

Das Fortlassen der linearen Function von x hat zur Folge, dass für sehr grosse Werthe von v die ψ-Curven in den Ebenen $x = 0$ und $x = 1$ als zusammenfallend können erachtet werden.

Die wichtigen Eigenschaften der Gemenge, welche aus der gegebenen Gestalt von $f(x)$ hergeleitet werden können, machen es nothwendig, dass über den Werth dieser Function kein Zweifel übrig bleibt. Ihre Haupteigenschaft ist, dass sie bei gegebenem Mischungsverhältniss einen bestimmten Werth hat, welcher von der Art der zusammengebrachten Molecüle unabhängig ist. Sie hat dieses Paradoxale mit dem Gibb'schen Paradoxon, aus welchem sie hergeleitet ist, gemeinsam, dass sie für gleichartige Molecüle verschwindet. Die Eigenschaften der ψ-Fläche an den Seiten, d. h. für $x = 0$ und $x = 1$, sind also unabhängig von der Beschaffenheit der gemengten Molecüle. Die Grössen $\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_{v,T}$ und $\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}\right)_{v,T}$ nl. sind an den Seiten unendlich gross und können dort gleich $MRT\log\frac{x}{1-x}$ und $\frac{MRT}{x(1-x)}$ gesetzt werden. Damit hängen die Annäherungsgesetze für verdünnte Gemische am engsten zusammen, und dass viele dieser Grenzgesetze für gleich viel gelöste Molecüle, unabhängig von deren Beschaffenheit, einen gleichen Betrag ergeben, ist eine unmittelbare Folge des Werthes von $f(x)$.

Dass der gegebene Werth von ψ richtig ist, wenn für ein Gemenge in verdünntem Gaszustande

$$\eta = M_1 R_1 (1-x)\log\frac{v}{1-x} + M_2 R_2 x \log\frac{v}{x}$$

gelten dürfte, kann nicht bezweifelt werden. Nur ist bisweilen in Zweifel gezogen, ob das Gibb'sche Paradox mit Gewissheit richtig ist. Meines Erachtens wird jeder annehmliche Grund für Zweifel hinweggenommen, wenn man nach der

Wiedeburg'schen Methode[1]) die Diffusion durch den Kunstgriff von zwei semi-permeabeln Wänden zu einem umkehrbaren Prozess macht. Denkt man sich nl. in verdünntem Gaszustande zwei Gase, enthaltend $1 - x$ Molecüle der ersten Art und x Molecüle einer zweiten Art — durch zwei superponirte semipermeabele Wände von einander getrennt — unter gleichem Druck in einem Totalvolum v, während die Theilvolumina $= v_1$ und v_2 sind. Man hat alsdann:

$$\frac{v_1}{1-x} = \frac{v_2}{x} = v.$$

Sei die rechtsseitige Wand für das rechts sich befindliche Gas permeabel, und die linke Wand für das links gelegene Gas. Indem man die Wände sich einander nähern und wiederum entfernen lässt, sei es auch langsam, so wird die Diffusion umkehrbar, und der Entropiegewinn bei der Mischung kann alsdann berechnet werden, und wird leicht gefunden gleich

$$-\left[M_1 R_1 (1-x) \log (1-x) + M_2 R_2 x \log x\right].$$

Daraus wird wiederum, mit Hinweglassung einer linearen Function von x, der oben gegebene Werth von η gefunden. Vor der Mischung war die Energie $C_1 (1-x) + C_2 x$, und diese hat sich durch die Mischung nicht geändert. Vor der Mischung war

$$\eta = M_1 R_1 (1-x) \log \frac{v_1}{M_1 (1-x)} + M_2 R_2 x \log \frac{v_2}{M_2 x}.$$

Bei der Bewegung der rechten Wand nach rechts ist die Entropievermehrung gleich $M_1 R_1 (1-x) \log \frac{v}{v_1}$, und bei der Bewegung der linken Wand nach links gleich $M_2 R_2 x \log \frac{v}{v_2}$. Nach beiden Bewegungen ist folglich:

$$\eta = M_1 R_1 (1-x) \log \frac{v}{M_1 (1-x)} + M_2 R_2 x \log \frac{v}{M_2 x}.$$

§ 3.

Die Stabilität.

Wenn man bei einem einheitlichen Stoff die ψ-Curve gezeichnet hat, so wird man durch das Vorzeichen von $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}$

---

[1]) Wiedeburg, Wied. Ann. Bd. 53.

oder $-\frac{\partial p}{\partial v}$ über das all oder nicht Stabilsein einer Phase urtheilen können. Ist $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} > 0$, so ist die Phase stabil, und umgekehrt. Zwischen den Inflexionspunkten liegen somit nur labile Phasen, und dergleichen Phasen können, wenigstens als einzelne Phasen, niemals realisirt werden. Die Punkte ausserhalb der Inflexionspunkte sind alle stabil, wenigstens für geringe Störungen. Aber erst bei den Punkten, wo die Doppeltangente die Curve berührt, ist die Stabilität vollkommen, und kommt der Körper — vorausgesetzt, dass T unverändert bleibt — auch nach den grössten Störungen wiederum in den nämlichen Gleichgewichtszustand zurück. Die Berührungspunkte der Doppeltangente werden die Punkte koexistirenden Gleichgewichts genannt. Zwischen diesen und den Inflexionspunkten liegen also die Punkte, welche Verzögerungserscheinungen darstellen.

Auf der ψ-Fläche werden alle Phasen, angegeben durch Punkte, wo die Fläche, von unten gesehen, convex-convex ist, stabil sein, wenigstens für geringe Störungen. Liegt nun eine Berührungsebene an einem solchen Punkte, so liegt die Oberfläche völlig oberhalb der Berührungsebene, wenigstens in der unmittelbaren Nähe des Berührungspunktes. Liegt auch in grösserer Entfernung die Fläche völlig oberhalb der Tangentialebene, so ist die Stabilität vollkommen. Schneidet jedoch in grösserer Entfernung diese Ebene wiederum die ψ-Fläche, so können Störungen von so grossem Betrage eintreten, dass das Gleichgewicht umschlägt — alsdann hat man Verzögerungserscheinungen. Die Grenze zwischen diesen beiden Fällen wird erreicht, wenn eine Tangentialebene in einem derartigen Punkte die ψ-Fläche berührt, dass diese Ebene die Fläche in einem anderen Punkte nochmals berührt. Die Gleichgewichte, von derartigen Punkten repräsentirt, werden koexistirende Gleichgewichte genannt. An der Stelle der Doppeltangente an der ψ-Curve eines einheitlichen Stoffes kommt also bei der ψ-Fläche eines Gemenges eine Doppeltangentialebene. Der Ort aller Punkte, welche die Eigenschaft besitzen, dass eine Berührungsebene an einem dieser Punkte noch in einem zweiten Punkte die Fläche berührt, wird „Binodalcurve“ ge-

nannt. Dieselbe wird auf der Fläche abgebildet, wenn man eine mit Russschwarz bedeckte Tangentialebene über die Oberfläche rollt. Die eigenthümliche Gestalt, welche die Fläche innerhalb der Punkte der Binodalcurve hat, wird eine Falte genannt.[1]) Bringt man eine Berührungsebene an Punkten, innerhalb der Falte gelegen, an, so können zwei Fälle eintreten. Sind die Punkte der Binodalcurve sehr nahe gelegen, so ist die Oberfläche noch convex-convex, und hat die Tangentialebene nur einen Punkt (den Berührungspunkt) mit der Fläche gemeinsam; nur besteht, von diesem Punkte getrennt, noch eine Schnittkurve. Doch in grösserer Entfernung sind Punkte gelegen, bei welchen die Tangentialebene die Fläche daselbst nicht nur berührt, sondern auch im Berührungspunkt in zwei Curven durchschneidet. Die Phasen, von solchen Punkten repräsentirt, sind labil, und werden also niemals, wenigstens als selbständige Phasen, realisirt werden können.

Der Uebergang zwischen beiden Fällen wird von denjenigen Punkten gebildet, für welche

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}\right)^2 = 0$$

ist, und welche einen Ort bilden, welcher Spinodalcurve genannt wird. Für die Punkte innerhalb der Spinodalcurve, und welche also labile Phasen angeben, ist

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}\right)^2 < 0.$$

Schreibt man

$$\Delta \psi = \frac{\partial \psi}{\partial v}\Delta v + \frac{\partial \psi}{\partial x}\Delta x + \frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}\Delta v^2 + \right.$$
$$\left. + 2\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}\Delta v \Delta x + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}\Delta x^2\right] + \text{etc.},$$

so giebt

$$\frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}\Delta v^2 + 2\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}\Delta v \Delta x + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}\Delta x^2\right] + \text{etc.}$$

den Werth an der Ordinate der Oberfläche oberhalb der Berührungsebene im Punkte $v + \Delta v$, $x + \Delta x$.

Für die Punkte, welche die Fläche mit der Tangential-

---

[1]) Vergl. Korteweg, La theorie générale des plis, etc. Arch. Neerl. 24.

ebene gemeinsam haben dürfte, muss dieser Werth $= 0$ sein. Beschränkt man sich auf Werthe von Δv und Δx, welche gering sind, so ist

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}\left(\frac{\Delta v}{\Delta x}\right)^2 + 2\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}\frac{\Delta v}{\Delta x} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = 0$$

eine Gleichung, in welcher $\frac{\Delta v}{\Delta x}$ die Richtung der Projection der Curven darstellt, in welchen die Berührungsebene die Fläche schneidet. Für Punkte innerhalb der Spinodalcurve findet man zwei verschiedene Richtungen für diese zwei Schnitt-Curven. Für Punkte auf der Spinodalcurve findet man zwei zusammenfallende Richtungen. Die Schnittcurve, welche Tangentialebene und Oberfläche alsdann gemeinsam haben, besitzt dann einen Rückkehrpunkt — und die Gestalt, welche diese Curve alsdann besitzt, ist die Veranlassung für die Wahl des Namens (Spinode). Für stabile Phasen findet man imaginäre Werthe für die Richtungen $\frac{\Delta v}{\Delta x}$.

Für dergleichen Phasen soll nicht nur $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}$ und $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}$ positiv sein, doch müssen diese Grössen einen derartigen Betrag haben, dass ihr Produkt grösser ist als $\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}\right)^2$. Hätte man jedem Gemenge, mit Erhaltung seines Werthes von a_x und b_x, die Eigenschaften eines einheitlichen Stoffes beilegen können, so würden die labilen Phasen zwischen den Inflexionspunkten der einzelnen Isothermen (Durchschnitte senkrecht auf der x-Axe) geblieben sein. Da es aber Gemenge sind, umfassen die labilen Phasen ein grösseres Gebiet, und dehnen sie sich bis an die Punkte der Isothermen aus, für welche

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = \frac{\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}\right)^2}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}}.$$

Nur in zwei Fällen wird die Spinodalcurve einen Punkt, und dann einen Berührungspunkt, mit dem Ort der Inflexionspunkte gemeinsam haben, nl. wenn entweder $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \infty$ ist, oder $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v} = 0$. Der erste Fall findet an den Seiten der Oberfläche statt, der zweite in speciellen Ausnahmefällen, welche erst

später discutirt werden können. Die Inflexionspunkte der Komponenten ($x = 0$ und $x = 1$) sind also Anfangspunkte der Spinodalcurve. Was bei einem einheitlichen Stoff der kritische Punkt sein würde, liegt somit, ausser im später zu erörternden Ausnahmefall, im labilen Gebiet, und kann folglich selbst nicht realisirt werden. Für diesen Punkt ist $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = 0$ und wird also $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}\right)^2$ negativ sein. Nur für die isolirten Komponenten gilt dieses nicht, weil dort ausser $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = 0$ gleichzeitig $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \infty$ ist. Die kritischen Erscheinungen eines Gemenges werden also nothwendig anders sein als bei einem einheitlichen Stoffe.

Auch die Punkte koexistirenden Gleichgewichts werden bei Gemengen weiter auseinander liegen als der Fall wäre, wenn wir jedem Gemisch die Eigenschaften eines einheitlichen Stoffes zuerteilen könnten[1]). Vereinigt man nl. die zwei Punkte, welche in einer Doppeltangentialebene liegen, durch eine Gerade, so wird der Ort dieser Geraden die ψ-Fläche umhüllen. Nennen wir dergleichen zusammengehörige Punkte „Noden", eine derartige Gerade „Nodengerade" und die umhüllende Regelfläche „derivirte Oberfläche". Die derivirte Fläche hat wiederum die Eigenschaft, dass alle normalen Schnitte, von unten gesehen, Curven sind; selbstverständlich der eine Durchschnitt ausgenommen, welcher eine Gerade ist. Schneidet man jetzt die derivirte Fläche und die ψ-Fläche durch eine Ebene senkrecht auf die x-Axe, so erhält man zwei Curven, nl. die ψ-Curve für das gewählte Gemenge, und der Durchschnitt mit der derivirten Oberfläche, welcher am Anfangs- und am Endpunkt die ψ-Curve berührt, aber überall nach unten gekrümmt ist und stets niedriger als die ψ-Curve liegt[2]). Nur in einem Falle werden die Punkte koexistirenden Gleichgewichts mit denjenigen eines einheitlichen Stoffes zusammenfallen, wenn nl. für den gewählten x-Werth der Durchschnitt

---

[1]) Vergl. Theil I, S. 154 und 155.

[2]) Für einen einheitlichen Stoff würden diese Punkte durch eine Gerade, welche die Curve am Anfangs- und Endpunkte berührt, bestimmt werden.

mit der derivirten Fläche selber eine Gerade wäre. Diese Eigenthümlichkeit findet sich thatsächlich vor, und wie sich später ergeben wird, bei Gemengen, welche in unveränderter Zusammensetzung überdestilliren. Ziehen wir also an jeder Isotherme die Gerade, welche sie in zwei Punkten berührt, so wird der Ort dieser Punkte innerhalb der Binodalcurve gelegen sein. Nur in speciellen Fällen kann dieser Ort die Binodalcurve berühren.

§ 4.

Beziehung zwischen v, x und T bei koexistirenden Phasen.

Wenn bei einem einheitlichen Stoffe die Temperatur sich erhöht, sind die Volumina koexistirender Phasen zwischen denjenigen bei niedrigerer Temperatur gelegen. Ebenso wird bei einem Gemenge die Projection der Binodalcurve bei höherer Temperatur innerhalb derjenigen für niedrigere Temperatur gelegen sein. Es giebt einen einheitlichen Stoff — Wasser — wo in Bezug auf die soeben erinnerte Regel eine Ausnahme besteht — und so werden auch bei Gemengen Ausnahmen möglich sein in Bezug auf die gegebene Regel — aber nur, wenn wenigstens einer der Componenten, ebenso wie Wasser, ein anomaler (associirender) Körper ist.

Der Beweis dieses Satzes kann folgendermaassen geliefert werden.

Unterscheiden wir die zwei Noden durch die Indices 1 und 2, und schreiben wir also v_1 und v_2, x_1 und x_2, ψ_1 und ψ_2. Wir haben alsdann:

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_1 = \left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_2, \tag{1}$$

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_1 = \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_2, \tag{2}$$

und

$$\psi_1 - v_1\left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_1 - x_1\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_1 = \psi_2 - v_2\left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_2 - x_2\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_2. \tag{3}$$

Weiter sind folgende Relationen zu benutzen:

$$d\varepsilon = T d\eta - p\,dv + \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right) dx\,, \tag{4}$$

und

$$\varepsilon - T\eta + pv = M_1\mu_1(1-x) + M_2\mu_2 x = M_1\mu_1 + x\frac{\partial \psi}{\partial x}. \tag{5}$$

Die Gleichungen (1), (2) und (3) stellen die Eigenschaften eines Nodenpaares vor bei der Temperatur T; daraus sind die Eigenschaften eines Nodenpaares bei der Temperatur $T + dT$ herzuleiten, wenn für eine der Noden, z. B. die erste, die Grössen v_1 und x_1 um dv_1 und dx_1 zugenommen sind. Da das zweite Punktpaar auch ein Nodenpaar ist, so wird

$$d\left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_1 = d\left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_2 \quad \text{und} \quad d\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_1 = d\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_2$$

sein. Differentiiren wir (3) total, so erhalten wir:

$$\eta_1\,dT + v_1\,d\left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_1 + x_1\,d\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_1 = \eta_2\,dT + v_2\,d\left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_1 + x_2\,d\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_1.$$

Substituiren wir jetzt

$$d\left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_1 = \frac{\partial^2 \psi}{\partial v_1^2}dv_1 + \frac{\partial^2 \psi}{\partial v_1\,\partial x_1}dx_1 - \left(\frac{\partial \eta}{\partial v}\right)_1 dT$$

und

$$d\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_1 = \frac{\partial^2 \psi}{\partial v_1\,\partial x_1}dv_1 + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2}dx_1 - \left(\frac{\partial \eta}{\partial x}\right)_1 dT,$$

so erhalten wir:

$$(v_2 - v_1)\left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial v_1^2}dv_1 + \frac{\partial^2 \psi}{\partial v_1\,\partial x_1}dx_1\right] + (x_2 - x_1)\left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial v_1\,\partial x_1}dv_1 + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2}dx_1\right] +$$

$$+ \left[(\eta_2 - \eta_1) - (v_2 - v_1)\left(\frac{\partial \eta}{\partial v}\right)_1 - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial \eta}{\partial x}\right)_1\right] dT = 0. \tag{6}$$

Der Factor von dT kann folgender Weise zu

$$\frac{1}{T}\left[(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) - (v_2 - v_1)\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_1 - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial x}\right)_1\right]$$

reducirt werden. Aus (5) geht hervor:

$$T(\eta_2 - \eta_1) = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) + p(v_2 - v_1) - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_1.$$

Und aus (4) geht hervor:

$$T(v_2 - v_1)\left(\frac{\partial \eta}{\partial v}\right)_1 = (v_2 - v_1)\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_1 + p\,(v_2 - v_1)$$

und

$$T(x_2 - x_1)\left(\frac{\partial \eta}{\partial x}\right)_1 = (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial x}\right)_1 - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_1 .$$

Die Summe der beiden letzteren Gleichungen, von der vorhergehenden abgezogen, liefert die gesuchte Umformung.

Nun ist die Bedeutung von

$$(\varepsilon_1 - \varepsilon_1) - (v_2 - v_1)\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_1 - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial x}\right)_1$$

leicht zu geben. Denken wir uns einen Raum $= v$, fast ganz mit der ersten Phase angefüllt, während der unendlich kleine übrige Theil die zweite Phase enthält. Sei die Menge der ersten Phase M Molecüle, und die Menge der zweiten Phase m Molecüle. Lassen wir diese bei constantem Volum sich zu einer homogenen Menge von $M + m$ Mol. vermischen, ohne Temperaturänderung, so wird der Energieverlust gleich

$$m\left[(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) - (v_2 - v_1)\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_1 - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial x}\right)_1\right]$$

sein. Da ε_2 und ε_1 die Energien für moleculare Mengen bezeichnen, so ist die vorhandene Energiemenge vor der Vermischung $= M\varepsilon_1 + m\,\varepsilon_2$. Nach der Vermischung haben wir $M + m$ Molecüle eines homogenen Gemenges mit einigermaassen geänderter Zusammensetzung und mit einigermaassen geändertem Molecularvolum. Nennen wir diese Grössen nach der Vermischung x und v, so ist

$$(M + m)x = Mx_1 + m\,x_2$$

und

$$(M + m)\,v = Mv_1 + m\,v_2,$$

oder

$$x = x_1 + \frac{m}{M + m}(x_2 - x_1)$$

und

$$v = v_1 + \frac{m}{M + m}(v_2 - v_1).$$

Die neue moleculare Energie hat sich dann auch geändert und ist gleich

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \frac{m}{M + m}(v_2 - v_1)\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_1 + \frac{m}{M + m}(x_2 - x_1)\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial x}\right)_1 + \text{etc.}$$

Diese letztere Grösse, multiplicirt mit $M + m$, und subtrahirt von $M\varepsilon_1 + m\varepsilon_2$ liefert die Energieabnahme, welche ich mit $m(\varepsilon_{2\cdot 1})_v$ bezeichnen werde. Unter $(\varepsilon_{2\cdot 1})_v$ verstehen wir also den Grenzwerth des Energieverlustes pro Molecül, wenn bei constantem Volum und bei unveränderter Temperatur die zweite Phase sich in die erste mischt, vorausgesetzt, dass die erste Phase in so grosser Menge vorhanden ist, dass weder Zusammensetzung, noch Densität sich merkbar ändert. Die Gleichung (6) wird nunmehr:

$$(v_2 - v_1)\left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial v_1^2} d v_1 + \frac{\partial^2 \psi}{\partial v_1\, \partial x_1}\, d\, x_1\right] + (x_2 - x_1)\left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial v_1 \partial x_1} d v_1 + \right.$$

$$\left. + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} d x_1\right] + \frac{(\varepsilon_{2\cdot 1})_v}{T} d\, T = 0.$$

Der Werth von $(\varepsilon_{2\cdot 1})_v$ ist, jedoch durch sehr langwierige Rechnungen [1], in folgender einfachen Gestalt zu schreiben, welche uns ein Urtheil über das Vorzeichen erlaubt:

$$(\varepsilon_{2\cdot 1})_v = - v_2 (K_1 + K_2 - 2\, K_{1\cdot 2}),$$

wenn mit K_1 bezeichnet wird der Moleculardruck der ersten Phase, mit K_2 der der zweiten Phase, mit $K_{1\cdot 2}$ die gegenseitige Attraction. Die Grösse $K_1 + K_2 - 2\, K_{1\cdot 2}$, pro Einheit der Oberfläche, ist die Kraft, welche sich der Vermischung entgegensetzt, und da die beiden Phasen, sich selbst überlassen, getrennt bleiben, so ist diese Kraft positiv, und folglich $(\varepsilon_{2\cdot 1})_v$ negativ. Es giebt also Energievermehrung, wenn unter obigen Voraussetzungen die Stoffe in einem Raume sich homogen vermischen. Aber auch ohne dergleichen weitläufige Rechnungen würden wir, indem die bei der Vermischung zu leistende Arbeit in der Gestalt $m v_2 (K_1 + K_2 - 2\, K_{1\cdot 2})$ geschrieben wird, sogleich den angegebenen Werth von $(\varepsilon_{2\cdot 1})_v$ finden können. Die Vermischung erfordert nl. pro Oberflächeneinheit eine Kraft $= K_1 + K_2 - 2\, K_{1\cdot 2}$; diese soll über eine solche Oberfläche und längs einer derartigen Strecke arbeiten, dass das Product davon $= m v_2$ ist. Da m unendlich klein gedacht wurde, giebt es nur eine einzige elementare Arbeitsmenge zu leisten, welche durch das Product von Kraft und

[1]) Vergl. van der Lee, Akademisch Proefschrift, Amsterdam 1898. S. 52—57.

Volumvergrösserung dargestellt wird. Diese positive Arbeitsquantität giebt also einen Energiegewinn.

Jetzt, da das Vorzeichen von $(\varepsilon_{2\cdot 1})_v$ bestimmt ist, können wir zum Beweise des gegeben Satzes über die Art der Lageänderung der Binodalcurve bei Temperaturerhöhung übergehen. Nehmen wir $d v_1$ und $d x_1$ derart, dass

$$\frac{d v_1}{v_2 - v_1} = \frac{d x_1}{x_2 - x_1} = \frac{1}{\lambda},$$

wo λ eine positive Grösse ist, so liegt der Punkt $v_1 + d v_1$, $x + d x_1$ auf der Geraden, welche die Noden vereinigt, und näher bei der zweiten Node als der ursprüngliche erste Punkt. Dann können wir aus (6) herleiten:

$$\lambda \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial v_1^2} d v_1^2 + 2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial v_1 \partial x_1} d v_1 \, d x_1 + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} d x_1^2 \right) = - \frac{(\varepsilon_{2\cdot 1})_v \, d T}{T}.$$

Für stabile Phasen ist der Factor von λ positiv, und da auch $-(\varepsilon_{2\cdot 1})_v$ und λ positiv sind, so wird auch $d T$ positiv sein müssen — und folglich findet die vorausgesetzte Lageänderung bei Temperaturerhöhung statt.

Bei dieser Berechnung von $(\varepsilon_{2\cdot 1})_v = - v_2 (K_1 + K_2 - 2 K_{1\cdot 2})$ ist vorausgesetzt, dass der Moleculardruck keine Temperaturfunction enthält. Sobald dieses der Fall sein dürfte, ist es nicht mehr erlaubt, die bei constanter Temperatur geleistete Arbeit dem Energiegewinne gleichzusetzen. Ist $f(T)$ der Temperaturfactor des Moleculardrucks, so ist die Energievermehrung bei der geleisteten Arbeit nicht mehr dieser Arbeit gleich, sondern

$$1 - T \frac{f'(T)}{f(T)}$$

Mal grösser. Da $f(T)$ abnimmt, so wird dieser Factor > 1 sein. Die Conclusion in Bezug auf das Vorzeichen von $(\varepsilon_{2\cdot 1})_v$ bleibt jedoch ungeändert.

Dennoch ist die Möglichkeit, dass zwei Binodalcurven, welche zu verschiedenen Temperaturen gehören, sich schneiden, nicht ausgeschlossen. Hätten wir es mit associirenden Stoffen zu thun, so ist beim Homogenwerden der zwei getrennten Phasen noch in der möglichen Vereinigung zu complexen Molecülen in derjenige Phase, welche die grössere Dichte besitzt, ein Energieverlust zu erwarten, welcher Verlust

gegen den oben berechneten Gewinn aufwiegen könnte. An der Seite der grösseren Dichten kann also in einem derartigen Fall die Regel fehlschlagen — in Uebereinstimmung mit dem, was bei einem einheitlichen associirenden Stoff, Wasser unterhalb 4° C., stattfindet.

Aber diese ganze Theorie ist nur mit Rücksicht auf normale Körper entworfen.

Setzt man in

$$\left[(v_2 - v_1)\frac{\partial^2 \psi}{\partial v_1^2} + (x_2 - x_1)\frac{\partial^2 \psi}{\partial v_1 \partial x_1}\right] d v_1 + \left[(v_2 - v_1)\frac{\partial^2 \psi}{\partial v_1 \partial x_1} + \right.$$
$$\left. + (x_2 - x_1)\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2}\right] d x_1 = - (\varepsilon_{2 \cdot 1})_v \frac{dT}{T},$$

$dT = 0$, dann giebt $\frac{d v_1}{d x_1}$ die Richtung der Tangente an der Binodalcurve an. Die Gleichung lehrt, dass diese Tangente und die Gerade, welche die Noden vereinigt, conjugirte Richtungen sind des Indicatrix der ψ-Fläche im betrachteten Punkt[1]). Ist $\frac{d v_1}{d x_1} = \infty$, was bei der Betrachtung der kritischen Erscheinungen sich zeigen wird (Moleculartheorie Fig. 5, Punkt P), so muss

$$(v_2 - v_1)\frac{\partial^2 \psi}{\partial v_1^2} + (x_2 - x_1)\frac{\partial^2 \psi}{\partial v_1 \partial x_1} = 0,$$

oder

$$(v_2 - v_1) - (x_2 - x_1)\left(\frac{d v_1}{d x_1}\right)_{p,T} = 0$$

sein, d. h. der Isopiest bei P hat eine Richtung, welche mit der Verbindungsgeraden der Noden zusammenfällt.

Möchte sich auch der Fall $\frac{d v_1}{d x_1} = 0$ zeigen können, so wird dieses in physikalischer Hinsicht kaum eine grosse Bedeutung besitzen. In diesem Falle soll

$$(v_2 - v_1)\frac{\partial^2 \psi}{\partial v_1 \partial x_1} + (x_2 - x_1)\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} = 0$$

sein. Zieht man, ausser Isopiesten (Curven, für welche $\frac{\partial \psi}{\partial v}$ constant ist) auch eine zweite Linienschaar, nl. die, für welche $\frac{\partial \psi}{\partial x}$ constant ist, und wählen wir für derartige Curven das

---

[1]) Vergl. Korteweg, l. c.

Zeichen q, so kann diese Bedingung in folgender Weise geschrieben werden:

$$\left(\frac{d v_1}{d x_1}\right)_{q,T} = \frac{v_2 - v_1}{x_2 - x_1}.$$

Auch geht aus der Differentialgleichung der Binodalcurve hervor, dass wenn $x_2 = x_1$, auch $\left(\frac{d v_1}{d x_1}\right)_{\text{bin}} = \left(\frac{d v_1}{d x_1}\right)_{p,T}$ ist. Und dass, wenn $v_1 = v_2$, $\left(\frac{d v_1}{d x_1}\right)_{\text{bin}} = \left(\frac{d v_1}{d x_1}\right)_{q,T}$ ist. Ist daher $x_2 = x_1$, so berührt eine Linie $p =$ const. die Binodalcurve; und ist $v_2 = v_1$, so wird diese letztere von einer Linie $q =$ const. berührt.

§ 5.

Beziehung zwischen p, x und T bei koexistirenden Phasen.

Da bei gegebener T die ψ-Oberfläche völlig bestimmt ist, und also auch die Binodalcurve, so wird, wenn x_1 gegeben ist, auch v_1 bestimmt sein. Aber dann auch p, der Druck. Aus dem vorhergehenden Kapitel geht jedoch genügend hervor, dass es nicht möglich ist, die Beziehung zwischen v, x und T in endlicher Gestalt zu finden; ebenso wenig ist dieses mit p der Fall. Wir werden uns somit auch hier begnügen müssen mit der Herleitung einer Beziehung zwischen den Differentialen von p, x und T, ebenso wie wir in (6) eine Beziehung gegeben haben zwischen den Differentialen von v, x und T. Wir werden diese Relation, aus welcher viele Eigenschaften gefunden werden können, in zwei Weisen herleiten. Dieselbe kann nl. gefunden werden, entweder durch Substitution in (6) von

$$d v_1 = \frac{d v_1}{d p} d p + \frac{d v_1}{d x_1} d x_1 + \frac{d v_1}{d T} d T$$

statt $d v_1$, oder mehr unmittelbar. Mit dieser mehr directen Herleitung werden wir anfangen.

Aus Gleichung (5), Seite 102, nl.

$$\varepsilon - T\eta + p v = M_1 \mu_1 + x \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_{v,T},$$

können wir durch totale Differentiirung, und mit Rücksicht auf

$$d\varepsilon = T d\eta - p dv + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial x}\right)_{v,\eta} dx,$$

oder

$$d\varepsilon = T d\eta - p dv + \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_{v,T} dx,$$

oder

$$d\varepsilon = T d\eta - p dv + \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right)_{p,T} dx,$$

herleiten:

$$v dp - \eta dT = d(M_1 \mu_1) + x d \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right)_{p,T}.$$ [1]

Dieses gilt für jede homogene Phase. Da für jedes Paar koexistirende Phasen $p, T, M_1 \mu_1$ und $M_2 \mu_2 - M_1 \mu_1$ gleich sein müssen, und für ein zweites, dem ersten folgenden, auch die Veränderungen dieser Grössen gleich sein müssen, so können wir setzen:

$$v_1 dp - \eta_1 dT = d(M_1 \mu_1) + x_1 d \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x_1}\right)_{p,T}$$

und

$$v_2 dp - \eta_2 dT = d(M_1 \mu_1) + x_2 d \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x_1}\right)_{p,T},$$

oder

$$(v_2 - v_1) dp = (\eta_2 - \eta_1) dT + (x_2 - x_1) d \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x_1}\right)_{p,T}.$$

Betrachten wir $\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x_1}\right)_{p,T}$ als Function von x, p und T, und schreiben wir also:

$$d\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x_1}\right)_{p,T} = \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2} dx_1 + \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1 \partial p} dp + \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1 \partial p} dT,$$

oder

$$d\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x_1}\right)_{p,T} = \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2} dx_1 + \left(\frac{\partial v_1}{\partial x_1}\right)_{p,T} dp - \left(\frac{\partial \eta_1}{\partial x_1}\right)_{p,T} dT,$$

so erhalten wir:

$$\left[(v_2 - v_1) - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial v_1}{\partial x_1}\right)_{p,T}\right] dp = \left[(\eta_2 - \eta_1) - \right.$$
$$\left. - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial \eta_1}{\partial x_1}\right)_{p,T}\right] dT + (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{p,T} dx_1. \quad (7)$$

---

[1]) Die Zeichen ε, η, ψ, ζ und χ sind in Übereinstimmung mit Gibbs' Heterogeneous Substances etc. gewählt, nl. $\psi = \varepsilon - T\eta$, $\zeta = \varepsilon - T\eta + pv$, $\chi = \varepsilon + pv$. Die Gleichheit von $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial x}\right)_{v,\eta}$, $\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_{v,T}$ und $\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right)_{p,T}$ wird leicht erkannt, wenn aus $d\varepsilon = T d\eta - p dv + \left(\frac{\partial \varepsilon}{d x}\right)_{v,T} dx$ die Werthe von $d\psi$ und $d\zeta$ hergeleitet werden.

Die Bedeutung des Factors von dp kann in folgender Weise angegeben werden. Diese Grösse ist der Grenzwerth der Volumverminderung pro Molecül der zweiten Phase, wenn diese in die erste gemischt wird, und nach der Mischung das Volum zu demjenigen bei dem ursprünglichen Druck und der ursprünglichen Temperatur reducirt wird, falls die erste Phase in unendlich grosser Menge gedacht wird, oder umgekehrt die zweite Phase in unendlich geringer Menge. Sei nl. die Molecülzahl der ersten Phase M Molecüle, die der zweiten Phase m Molecüle. Sei v_1 das Molecularvolum der ersten und v_2 das der zweiten Phase, so ist vor der Vermischung das Gesammtvolum $= Mv_1 + mv_2$. Nach der Vermischung ist

$$x = x_1 + \frac{m}{M+m}(x_2 - x_1),$$

und das Molecularvolum unter dem ursprünglichen Druck und der nämlichen Temperatur:

$$v = v_1 + \frac{m}{M+m}(x_2 - x_1)\left(\frac{dv_1}{dx_1}\right)_{p,T} + \text{etc.}$$

Die Menge beträgt $M + m$ Molecule, und das Totalvolum ist also:

$$(M+m)v_1 + m(x_2 - x_1)\left(\frac{dv_1}{dx_1}\right)_{p,T} +$$
$$+ \frac{1}{2}\frac{m^2}{M+m}(x_2 - x_1)^2\left(\frac{d^2v_1}{dx_1^2}\right)_{p,T} + \text{etc.}$$

Die Volumverminderung beträgt also:

$$m\left[(v_2 - v_1) - (x_2 - x_1)\left(\frac{dv_1}{dx_1}\right)_{p,T} - \frac{1}{2}\frac{m}{M+m}(x_2 - x_1)^2\left(\frac{d^2v_1}{dx_1^2}\right)_{p,T} - \text{etc.}\right].$$

Für eine moleculare Menge der ersten Phase finden wir den Factor von m, und für den Grenzwerth, wenn m unendlich klein ist in Bezug auf M, finden wir:

$$(v_2 - v_1) - (x_2 - x_1)\left(\frac{dv_1}{dx_1}\right)_{p,T}.$$

Bezeichnen wir diese Grösse mit $v_{2\cdot 1}$.

Die Bedeutung des Factors von dT ist folgende. Mit T multiplicirt, repräsentirt dieser Factor die Wärmemenge, welche pro moleculare Menge der zweiten Phase frei wird, wenn wir den Process ausführen, welcher oben bei der Erörterung der Bedeutung von $v_{2\cdot 1}$ vorausgesetzt wurde. Wir werden dieses in folgender Weise zeigen.

$$T(\eta_2 - \eta_1) = (\varepsilon_2 + p v_2) - (\varepsilon_1 + p v_1) - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x_1}\right)_{p,T},$$

oder

$$T(\eta_2 - \eta_1) = (\chi_2 - \chi_1) - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x_1}\right)_{p,T}.$$

Addiren wir zu beiden Gliedern von

$$d\varepsilon = T d\eta - p dv + \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right)_{p,T}$$

die Grösse $d(pv)$, so erhalten wir:

$$d\chi = T d\eta + v dp + \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right)_{p,T} dx,$$

woraus hervorgeht:

$$T\left(\frac{\partial \eta}{\partial x}\right)_p = \left(\frac{\partial \chi}{\partial x}\right)_p - \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right)_{p,T}.$$

Subtrahiren wir letzere Gleichung $(x_2 - x_1)$ Mal von $T(\eta_2 - \eta_1)$, so erhalten wir:

$$T\left[(\eta_2 - \eta_1) - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial \eta_1}{\partial x_1}\right)_p\right] = \left[(\chi_2 - \chi_1) - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial \chi_1}{\partial x_1}\right)_p\right].$$

Diese Gleichung, gültig für alle umkehrbaren Processe, wo p constant gehalten wird, wird ihre Gültigkeit beibehalten, wenn ohnehin T constant gehalten wird, sodass also den Grössen $\left(\frac{\partial \eta_1}{\partial x_1}\right)_p$ und $\left(\frac{\partial \chi_1}{\partial x_1}\right)_p$ noch der Index T hinzugefügt werden darf. Für das zweite Glied können wir schreiben:

$$\left[(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial x_1}\right)_{p,T}\right] + p\left[(v_2 - v_1) - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial v_1}{\partial x_1}\right)_{p,T}\right].$$

Der erste Theil ist der Energieverlust bei der betrachteten Mischung, der zweite Theil die äussere Arbeit, welche dabei auf das Gemenge geleistet wird. Zusammen geben sie also die frei werdende Wärme, welche wir mit $w_{2\cdot 1}$ bezeichnen werden. Bezeichnen wir den genannten Energieverlust, wenn die Vermischung unter constantem Druck stattfindet, mit $(\varepsilon_{2\cdot 1})_p$, so besteht folgende Beziehung zwischen $(\varepsilon_{2\cdot 1})_v$ und $(\varepsilon_{2\cdot 1})_p$:

$$(\varepsilon_{2\cdot 1})_v + \left(\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial v_1}\right)_{T,x} v_{2\cdot 1} = (\varepsilon_{2\cdot 1})_p.$$

Wir können diese Gleichung zunächst sofort aus der Bedeutung der Grössen $(\varepsilon_{2\cdot 1})_v$ und $(\varepsilon_{2\cdot 1})_p$ herleiten, aber auch direct. Der Energieverlust, bei der Vermischung unter constantem Druck, kann in zwei Theile gespaltet werden. Erst kann man das Volum constant erhalten; alsdann beträgt der Energieverlust $(\varepsilon_{2\cdot 1})_v$. Jetzt lasse man das Volum sich

um den Betrag $m v_{2 \cdot 1}$ verkleinern, welcher wegen der Voraussetzung über den Werth von m unendlich klein ist. Dann wird ein neuer Energieverlust stattfinden, gleich

$$\left(\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial v_1}\right)_{T, x} m v_{2 \cdot 1},$$

sodass der ganze Energieverlust pro Molecül nunmehr beträgt:

$$(\varepsilon_{2 \cdot 1})_v + \left(\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial v_1}\right)_{T, x} v_{2 \cdot 1}.$$

Wir erhalten dann für $w_{2 \cdot 1}$ den Werth

$$w_{2 \cdot 1} = (\varepsilon_{2 \cdot 1})_v + \left[p + \left(\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial v_1}\right)_{T, x}\right] v_{2 \cdot 1}.$$

Die nachfolgende Bemerkung ist nach diesen Betrachtungen vielleicht nicht ganz überflüssig. Wir können die Mischung nicht bei constantem Druck stattfinden lassen. Ist die zweite Phase eine Gasphase, so muss, damit Homogenität eintritt, der Druck erhöht werden. Dann erst kann man unter Benutzung der Verzögerungserscheinungen den Druck zu dem ursprünglichen Betrag zurückbringen, während die Homogenität erhalten bleibt. Es hätte also den Anschein, dass die äussere Arbeit nicht genau durch $p v_{2 \cdot 1}$ darzustellen wäre, sondern dass dafür einen viel verwickelteren Werth gewählt werden sollte. Es muss jedoch im Auge behalten werden, dass hier von Grenzwerthen die Rede ist, und dass wir diese am bequemsten finden, indem wir m unendlich klein voraussetzen. Dann haben wir also den Fall, dass man den Körper (das Gemenge, enthaltend $M + m$ Molecüle) eine unendlich kleine Aenderung erleiden lässt. In diesem Fall wird

$$d Q = d \varepsilon + p d v$$

vollkommen genau gültig sein, und wird die Druckänderung während des Überganges von v zu $v + d v$ als eine Infinitesimale höherer Ordnung vernachlässigt werden müssen.

Betrachten wir schliesslich noch die Bedeutung des Factors von $(x_2 - x_1) d x_1$, nl. $\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1}\right)_{p, T}$.

Diese Grösse ist die nämliche, jedoch in kürzerer Form, welche in den Gleichungen A (Moleculartheorie, S. 13) unter der Gestalt

$$\frac{\frac{\partial^2 \psi}{\partial v_1^2}\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial v_1 \partial x_1}\right)^2}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial v_1^2}}$$

vorkommt. Da $\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_{v,T}$, so finden wir:

$$\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}\right)_{v,T} + \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial v \partial x}\right)_T \left(\frac{d v}{d x}\right)_{p,T}.$$

Schreiben wir im zweiten Gliede statt $\left(\frac{d v}{d x}\right)_{p,T}$ den Werth

$$-\frac{\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}},$$

so geht obige Gleichheit sogleich hervor.

Für stabile Phasen ist $\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\right)_{p,T}$ folglich immer positiv.

Wir werden jetzt der Gleichung (7) folgende Gestalt geben:

$$v_{2\cdot 1}\, dp = \frac{w_{2\cdot 1}\, d T}{T} + (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{p,T} d x_1,$$

während für die zweite Phase, welche unter dem nämlichen Druck steht, die Gleichung gilt:

$$v_{1\cdot 2}\, dp = \frac{w_{1\cdot 2}\, d T}{T} + (x_1 - x_2)\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_2^2}\right)_{p,T} d x_2.$$

Die Herleitung aus Gleichung (6), S. 102 führt nach einigen Reducirungen zu dem Ausdruck

$$v_{2\cdot 1}\, dp = \frac{dT}{T}\left[(\varepsilon_{2\cdot 1})_v + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v,x} v_{2\cdot 1}\right] + (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{p,T} dx_1,$$

aber, da

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v,x} = p + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v_1}\right)_{T,x},$$

so kommt auch in dieser Weise die nämliche Gleichung zum Vorschein.

§ 6.

Die kritischen Erscheinungen bei einem Gemenge.

Die Grössen p, T und x für koexistirende Phasen können als Ordinaten einer Oberfläche betrachtet werden, welche bei einem Gemenge an die Stelle der Sättigungsgeraden für den ge-

sättigten Dampf eines einheitlichen Stoffes tritt. Wählen wir bei einer gewissen Temperatur ein gewisses Gemisch in verdünntem Gaszustande, und verkleinern wir das Volum bis es auf den Gaszweig der Binodalcurve gekommen ist, so besteht da ein Druck, welcher einen ersten Punkt einer solchen Oberfläche liefert. Bei weiterer Volumverkleinerung, bis der Flüssigkeitszweig erreicht ist und der Körper den Raum wiederum homogen anfüllt, wird ein zweiter Druck, grösser als erstgenannter, erhalten, welcher einen zweiten Punkt, oberhalb dem erstgenannten, liefert. Dass dieser zweite Druck nicht kleiner als der erstgenannte sein kann, geht hervor aus der Gestalt des Durchschnitts mit der derivirten Fläche, welche von unten gesehen convex ist, oder in einem Specialfall eine Gerade ist (§ 4, Seite 100). In diesem letzteren Falle fallen die beiden genannten Punkte zusammen.[1]) Die Eigenschaften dieser Oberfläche werden wir später behandeln, aber bemerken hier nur, dass diese Fläche aus zwei Blättern besteht. An den Seiten, für $x = 0$ und $x = 1$, schneiden diese beiden Blätter sich in der Spannungscurve des gesättigten Dampfes der Componenten.

Die Voraussetzung, dass T so hoch genommen werden kann, dass keine Trennung in zwei Phasen mehr stattfindet, und dass es also für jedes Gemisch eine höchste Temperatur für diese Trennung giebt, deckt sich mit der Voraussetzung, dass diese Blätter bei einem gewissen Werthe von T zusammenfallen, und oberhalb dieser Temperatur nicht mehr bestehen. Aber dann bleibt es sogar bei dieser beliebig angenommenen Voraussetzung noch völlig unentschieden, in welcher Weise diese Blätter zusammenfallen. Geschieht dieses durch kontinuirliche Änderung, oder begegnen sie sich in einer scharfbegrenzten Curve; und berühren sie sich in diesem Falle, oder schneiden sie sich unter einem gewissen Winkel.

Im vorhergehenden Kapitel ist als Differentialgleichung dieser Oberfläche gefunden:

$$v_{2\cdot 1}\,dp = \frac{w_{2\cdot 1}\,dT}{T} + (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{p,T} dx_1 \,.$$

[1]) Freilich unabhängig davon kann man aus der Thatsache, dass es stabiles Gleichgewicht giebt, schliessen, dass Volumverkleinerung nicht mit Druckerniedrigung verbunden sein kann.

Doch wenn wir aus dieser Beziehung eine Antwort auf obige Fragen entlehnen wollen, so muss vorher der Gang von $v_{2\cdot1}$ und $w_{2\cdot1}$ bekannt sein; und um über den Gang dieser Grössen urtheilen zu können, werden wir zu der ψ-Fläche zurückkehren müssen.

Bei sehr niedrigen Temperaturen, z. B. so niedrig, dass alle ψ-Curven, aus welchen die Fläche besteht, die beiden Inflexionspunkte besitzen, verläuft über die Fläche eine Falte, welche sich über die ganze Breite ausdehnt, und welche wir Querfalte nennen werden. Der Fall, dass auch, wie in Fig. 4 der „Moleculartheorie“ gezeichnet ist, eine Längsfalte besteht, und dass somit im Flüssigkeitszustande nur unvollkommene Mischung stattfindet, lassen wir vorläufig auf sich ruhen. Alsdann besteht die ψ-Fläche also aus zwei getrennten convex-convexen Theilen.

Steigt nun die Temperatur, bis die kritische Temperatur eines der Componenten erreicht ist, und noch etwas darüber, so ist an jener Seite jedenfalls

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \, \partial v}\right)^2 > 0 .$$

Die Grösse $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}$ ist dann nl. positiv, $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \infty$, während $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}$ einen endlichen Werth besitzt. Die beiden convex-convexen Theile sind folglich an dieser Seite zusammengeflossen, und die Querfalte verläuft also nicht mehr über die ganze Breite. Die Falte hat dann einen Endpunkt bekommen, und dieses geschieht, wie bei der mathematischen Discutirung der Falten gezeigt wird, in solcher Weise, dass die zwei Noden sich einander nähern und schiesslich zusammenfallen, sodass in diesem Endpunkt der Falte, Faltenpunkt genannt, die Richtung der Noden gerade mit der Richtung der Binodalcurve zusammenfällt. Die beiden Zweige der Spinodalcurve haben sich dann zu gleicher Zeit einander genähert, und im Faltenpunkte berühren die Spinodal- und Binodalcurven einander (Moleculartheorie Fig. 5). Der Faltenpunkt ist somit auch ein Punkt der Spinodalcurve, und muss also gelegen sein auf der Curve, für welche

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \, \partial v}\right)^2 = 0$$

ist. Zieht man unweit des Faltenpunktes eine Gerade, welche zwei Noden verbindet, so liegt eine dieser Noden rechts, die andere links; und da für diese zwei der Druck gleich ist, so wird der Druck im Faltenpunkte ein Maximum oder ein Minimum sein. Nun ist es eine Frage von höchster Wichtigkeit, wo in einem derartigen Fall der Faltenpunkt liegt. Wäre derselbe so weit wie möglich von der Seite entfernt, sodass die im Faltenpunkt an der Binodalcurve angebrachte Tangente der v-Axe parallel läuft, so sind bei einem Gemenge die kritischen Erscheinungen die nämlichen wie bei einem einheitlichen Stoffe. Wäre dagegen der Faltenpunkt an irgend einer anderen Stelle gelegen, z. B. wie in Fig. 5 der „Moleculartheorie", wo C der Faltenpunkt ist, und P der Punkt, wo die Tangente parallel der v-Axe ist, so sind die kritischen Erscheinungen von den eines einheitlichen Stoffes verschieden. Ein einheitlicher Stoff verkehrt in kritischen Umständen, sobald die beiden folgenden Kennzeichen vereinigt sind: 1. Eine Temperaturerniedrigung, sei dieselbe noch so gering, muss die Homogenität zerstören; 2. die zwei Phasen, in welchen sich alsdann der Körper trennt, müssen unendlich wenig in ihren Eigenschaften verschieden sein.

Ist nun der Faltenpunkt an anderer Stelle als P gelegen, so ist die Temperatur, für welche die Falte gezeichnet ist, die kritische Temperatur für dasjenige Gemisch, für welches der Werth von x durch den Punkt C bestimmt ist; in dem Sinne, dass zwei Phasen koexistiren können, welche unendlich wenig in Eigenschaften verschieden sind — wobei dann noch zu bemerken ist, dass dieses allein der Fall ist, wenn der bei C gehörige Druck vorhanden ist. Dagegen ist diese nämliche Temperatur die kritische Temperatur eines anderen Gemisches, nl. desjenigen, welches durch P bestimmt ist; in dem Sinne, dass stets, welcher der Druck auch sei, Homogenität bestehen wird, aber dass — wenn der Zustand durch P angegeben wird — eine Trennung auftreten wird, sobald man die Temperatur etwas erniedrigt, während die zwei Phasen, in welchen der Körper sich alsdann trennen wird, stark in Eigenschaften abweichen werden. Für ein nämliches Gemisch werden diese beiden kritischen Temperaturen verschieden sein. Nennen wir die erste kritische Faltenpunktstemperatur, und bezeichnen wir dieselbe durch T_f; nennen wir die zweite kritische Be-

rührungspunktstemperatur, und bezeichnen wir dieselbe durch T_{tg}, so haben wir:

$$T_{tg} > T_f.$$

Denn wir würden die Temperatur erhöhen müssen, um die Falte so weit von der ψ-Fläche abzuschieben, dass für den Berührungspunkt der nämliche Werth von x gefunden wird, wie jetzt für den Faltenpunkt.

Wäre der Faltenpunkt dagegen stets mit dem Punkt P zusammenfallend, so würden auch für ein Gemisch die zwei genannten kritischen Kennzeichen zusammenfallen. Es kann jedoch nur ausnahmsweise der Faltenpunkt mit dem Punkt P zusammenfallen. Wir bemerkten nl., dass im Faltenpunkt der Druck entweder Maximum oder Minimum ist, und dass also, wenn ein Curvenelement der Binodalcurve durch ds bezeichnet wird, $\frac{dp}{ds}$ im Faltenpunkt $= 0$ ist. Wäre die Tangente im Faltenpunkt der v-Axe parallel, so wäre also $\frac{dp}{dv}$ oder $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = 0$. Aber es geht auch aus der Thatsache, dass der Faltenpunkt ein Punkt der Spinodalcurve ist, hervor, dass

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}\right)^2 = 0.$$

Beide Bedingungen sind streitig, ausser in sehr speciellen Fällen, nl. im Fall, dass $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \infty$, und im Fall, dass $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v} = 0$ ist. Dass die beiden kritischen Kriterien vereinigt vorkommen, kann also, ausser für die Componenten (wo $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \infty$), nur stattfinden, wenn

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v} = -\frac{\partial p}{\partial x} = 0$$

ist. Nach § 9 der „Moleculartheorie“ lautet die Bedingung, dass die Zusammensetzung von Flüssigkeit und Dampf die gleiche ist:

$$\int_{v_1}^{v_2} \frac{\partial p}{\partial x} dv = 0.$$

Diese Bedingung reduciert sich zu $\frac{\partial p}{\partial x} = 0$, wenn die Volumina der Flüssigkeit und des Dampfes gleich sind, d. h. $v_1 = v_2$. Der genannte Umstand kommt somit nur bei den Gemischen

vor, welche — und das bei der kritischen Temperatur — in unveränderter Zusammensetzung überdestilliren, und welche sich in so mancherlei Hinsichten wie ein einheitlicher Stoff verhalten.

Das Zusammenfliessen der beiden convex-convexen Theile, welche auf der ψ-Fläche bei niederen Temperaturen getrennt sind, kann jedoch auch in anderer Weise stattfinden als wir bis jetzt vorausgesetzt haben. Bis jetzt wurde von uns vorausgesetzt, dass das Zusammenfallen an einer der Seiten anfängt, und dass die Falte bei Temperaturerhöhung von der Oberfläche abgeschoben wird. Diese Voraussetzung entspricht der Meinung, dass die kritische Temperatur einer der Componenten einen kleinsten Werth hat, und dass für jedes Gemisch entweder der Werth von T_f, oder der von T_{tg} zwischen den kritischen Temperaturen der Componenten eingelegen ist. Das Zusammenfallen kann jedoch auch irgendwo in der Mitte der Oberfläche anfangen. Bei Temperaturerhöhung kann die Falte sich in einem von den Seiten entfernten Punkt zusammenschnüren, und bei einem gewissem Werth von T anfangen sich in zwei getrennte Falten zu spalten, welche dann jede für sich, die eine links, die andere rechts, von der Oberfläche abgeschoben werden. In diesem Falle müssen somit bei Temperaturen, bei welchen die ψ-Curven der Componenten noch die beiden Inflexionspunkte besitzen, für eine gewisse Gruppe von Gemischen ψ-Curven existiren, in welchen die Inflexionspunkte schon verschwunden sind. Nun fallen die Inflexionspunkte einer ψ-Curve zusammen bei der Temperatur

$$T = \frac{8}{27} \frac{a_x}{b_x MR},$$

— und es muss somit für eine gewisse Gruppe von x-Werthen $\frac{a_x}{b_x} < \frac{a_1}{b_1}$ und auch $\frac{a_x}{b_x} < \frac{a_2}{b_2}$ sein — oder mit anderen Worten: die Funktion $\frac{a_x}{b_x}$ muss für Werthe von x zwischen 0 und 1 ein, Minimum besitzen. Die Bedingung, dass $\frac{a_x}{b_x}$ solch einen Minimal- oder Maximalwerth hat, führt zu der Forderung (s. § 9 der „Moleculartheorie"), dass $\frac{a_{1\cdot 2}}{b_{1\cdot 2}}$ ausserhalb den Werthen von $\frac{a_1}{b_1}$ und $\frac{a_2}{b_2}$ liegt. Ist $\frac{a_{1\cdot 2}}{b_{1\cdot 2}} < \frac{a_1}{b_1}$ und $< \frac{a_2}{b_2}$, so giebt es ein Minimum, und umgekehrt.

Die Existenz einer solchen minimalen kritischen Temperatur für Gemische ist keine Seltenheit. Schon lange, bevor ich zu der Wahrscheinlichkeit davon aus dem Verlauf von $\frac{a_x}{b_x}$ geschlossen hatte, hatten einige Beobachtungen mich zu diesem Schluss geführt (1. Theil, S. 152). Und aus den Beobachtungen von Kuenen würden wir fast schliessen, dass es keine Ausnahme, sondern Regel ist. Auch Quint hat bei Gemengen von ClH und C_2H_6, von welchen die kritischen Temperaturen 20° auseinander liegen, das nämliche gefunden.[1]) Weiter weise ich hier nach einer Abhandlung von mir „Eine angenäherte Regel für den Verlauf der Faltenpunktscurve eines Gemenges“ hin.[2])

Zum richtigen Begriff der Umstände bei einer solchen Spaltung einer Falte führen wir Folgendes an. Bei der niedrigsten Temperatur, bei welcher in einer gewissen ψ-Curve die Inflexionspunkte verschwinden, und welche nach unserer Theorie durch den Minimalwerth von $\frac{a_x}{b_x}$ gegeben wird, findet die Spaltung der Falte noch nicht statt. In diesem Falle ist in dem Punkt, wo die beiden Inflexionspunkte zusammenfallen, wohl $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = 0$, und sogar $\frac{\partial^3 \psi}{\partial v^3} = 0$, aber für einen Faltenpunkt, und also auch für einen Doppel-Faltenpunkt, muss $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}$ wiederum positiv sein und gleich $\frac{\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}\right)^2}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}}$. Weder die Binodal-, noch die Spinodalcurve haben somit alsdann einen Doppelpunkt; nur wenn man auch den Ort der Punkte gezeichnet hätte, wo die ψ-Curven Inflexionspunkte besitzen, würde man eine Curve mit einem Doppelpunkt erhalten. Erst bei Temperaturerhöhung, welche jedoch nur gering sein wird,[3]) erhalten die Binodal- und Spinodalcurve einen nämlichen Punkt als Doppelpunkt — und der Ort der Inflexionspunkte ist dann schon in zwei getrennte Zweige zerfallen.

[1]) Vergl. Kuenen, Zeitschr. f. phys. Chem. **11**; und Quint, Versl. K. A. v. W. Amsterdam 1899.

[2]) Versl. K. A. v. W. Amst. 1897; Archives Neerl. (2) **2**.

[3]) Vergl. Eine angenäherte Regel etc. Versl. K. A. v. W. Amst. 1897.

Die Curve gleichen Drucks, der Isopiest, welcher durch den Doppelpunkt geht, hat dort einen Inflexionspunkt.[1]) Dieses kann u. A. in folgender Weise demonstrirt werden.

Da $v = \left(\frac{\partial \zeta}{\partial p}\right)_{x,T}$, so können wir schreiben:

$$\left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2}\right)_{p,T} = \frac{\partial \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\right)_{p,T}}{\partial p},$$

oder

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{x,T} \left(\frac{d^2 v}{dx^2}\right)_{p,T} = \frac{\partial \left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}\right)^2}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}}\right]}{\partial v}.$$

Bezeichnen wir $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}\right)^2$ durch f, so erhalten wir:

$$-\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}\right)^3 \left(\frac{d^2 v}{dx^2}\right)_{p,T} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} \frac{\partial f}{\partial v} - f \frac{\partial^3 \psi}{\partial v^3}.$$

Es wird also in einem Punkte, wo f und $\frac{\partial f}{\partial v}$ zugleich $= 0$ sind, und $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}$ nicht $= 0$ ist, $\left(\frac{d^2 v}{dx^2}\right)_{p,T} = 0$ sein. Diese drei Bedingungen sind aber im genannten Doppelpunkt erfüllt. Daraus können wir auch herleiten, dass wenn die Spaltung bei Temperaturerhöhung zu Stande gekommen ist, die Stelle des Faltenpunkts auf den zwei getrennten Falten verschieden sein wird, d. h., dass $\left(\frac{d^2 v}{dx^2}\right)_{p,T}$ für den einen Punkt positiv, und für den andern Punkt negativ sein wird. Wir werden jedoch später in deutlicherer Weise zeigen, dass der Trennungspunkt einer Falte zugleich Uebergangspunkt ist für die beiden Fälle, nl. Faltenpunkt an der Seite der grossen, oder an der Seite der kleinen Volumen.

In den Fällen, wo bei Gemischen von zwei Stoffen von einer minimalen kritischen Temperatur die Rede ist, kann noch eine andere Eigenthümlichkeit erwartet werden, welche dann auch von Kuenen bei Gemengen von N_2O und C_2H_6 gefunden ist, und von Quint bei Gemengen von ClH und C_2H_6, nl. dass alsdann bei einem gewissen Werth von x, verschie-

---

[1]) Vergl. Kennzeichen etc. Versl. K. A. v. W. Amst. Mai 1895.

den von dem der Minimaltemperatur, die koexistirende Flüssigkeit und Dampf eine gleiche Zusammensetzung aufweisen. In § 9 der „Moleculartheorie“ habe ich die Bedingungen für den Umstand, dass $x_1 = x_2$ ist, untersucht, und auf den Zusammenhang hingewiesen, welcher zwischen dieser Eigenthümlichkeit und der Existenz einer Minimaltemperatur besteht. Ich bin dort zu dem Schluss gekommen, dass aus $x_1 = x_2$ hergeleitet werden kann:

$$\left(\frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_2}\right)\frac{d\,b}{d\,x} = \frac{1}{a}\frac{d\,a}{d\,x}.$$

Denken wir uns zwei extreme Fälle: 1. dass v_2, das Dampfvolum, unendlich gross ist, und setzen wir dann $v_1 = b$. Alsdann finden wir, dass die Bedingung $x_1 = x_2$ zugleich diejenige für $\frac{d\frac{a}{b}}{d\,x} = 0$ ist. 2. dass $v_1 = v_2$ ist, und setzen wir dann $v_1 = v_2 = 3\,b$, dann wird die Bedingung für $x_1 = x_2$ die folgende:

$$\frac{2}{3}\frac{1}{b}\frac{d\,b}{dx} = \frac{1}{a}\frac{d\,a}{dx},$$

oder

$$\frac{d\log\frac{a}{b}}{d\,x} = -\frac{1}{3}\frac{d\log b}{d\,x}.$$

Denken wir uns x immer so gewählt, dass $\frac{d\,b}{d\,x}$ positiv ist, z. B. bei N_2O und C_2H_6 und bei ClH und C_2H_6 in der Weise, dass C_2H_6 als Beimischung betrachtet wird, dann werden wir für den x-Werth in diesem zweiten Fall die Regel geben können, dass für diesen Werth $\frac{a_x}{b_x}$ abnimmt. Besteht also eine Minimaltemperatur, so ist der Werth von x, für welche $x_1 = x_2$ ist, kleiner als der, welcher zu der Minimaltemperatur gehört — und umgekehrt, wenn es eine Maximaltemperatur giebt, so ist dieser Werth von x grösser.

Wir schliessen hieraus, dass der Werth von x, für welchen $x_1 = x_2$ ist, mit ändernder Temperatur variirt; und dass derselbe bei zunehmender Temperatur, bei Existenz einer Minimaltemperatur, sich bewegt in der Richtung von Gemengen, welche stets mehr von der Componente mit der kleinsten Moleculargrösse (b) enthalten — somit bei Gemengen von N_2O und C_2H_6,

oder von ClH und C_2H_6 in der Richtung von N_2O oder ClH — und dass dieser x-Werth sich bei der kritischen Temperatur so weit bewogen hat, dass $\frac{1}{a}\frac{d\,a}{d\,x} = \frac{2}{3}\frac{1}{b}\frac{d\,b}{d\,x}$.

Hätte $\frac{a_x}{b_x}$ einen Maximalwerth, so fängt die Falte an, sich von einer der Seiten zurückzuziehen, wie wir dieses oben vorausgesetzt haben, doch wird bei der kritischen Temperatur der anderen Componente die Falte sich auch von jener Seite lösen, und es wird dann eine geschlossene Falte bestehen, welche zwei Faltenpunkte aufweist. Es ist von diesem Fall noch kein Beispiel bekannt. Die Bedingung dafür ist, dass $\frac{a_{1\cdot 2}}{b_{1\cdot 2}} > \frac{a_1}{b_1}$ und $> \frac{a_2}{b_2}$, und es ist fraglich, ob der grosse Werth, welcher alsdann für $a_{1\cdot 2}$ gefordert wird, thatsächlich vorkommen wird. Wohl ist die Erscheinung von $x_1 = x_2$, z. B. bei Gemischen von Wasser und Salzsäure, in dem Sinne begegnet, dass daraus zu einer maximalen kritischen Temperatur geschlossen werden kann. Es besteht nl. ein Minimaldruck, und dieser gehört zu einer Maximaltemperatur, ebenso wie ein Maximaldruck zu einer Minimaltemperatur gehört (wir kommen hierauf später zurück). Aber bis jetzt ist dieses nur beobachtet in Fällen, in welchen der eine der Körper (Wasser) associirend ist, und wo der andere Körper, ClH oder NO_3H, elektrolytische Dissociation erleidet — und es würde eine specielle Untersuchung fordern, welche der gegebenen Regeln auch dann noch gültig sind, und welche nicht.

Die Eigenthümlichkeit, welche wir jetzt besprochen haben, dass es bei der kritischen Temperatur ein Gemenge giebt, für welches $x_1 = x_2$ betrachtet werden kann, war von uns schon auf S. 116 erörtert. Wir fanden dort, dass dann $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v\, \partial x}$ oder $\frac{\partial p}{\partial x} = 0$ sein muss, oder $\frac{M R T}{(v-b)^2}\frac{d\,b}{d\,x} = \frac{1}{v^2}\frac{d\,a}{d\,x}$. Setzen wir $M R T = \frac{8}{27}\frac{a_x}{b_x}$ und $v = 3\,b_x$, so finden wir wiederum die oben gefundene Bedingung $\frac{2}{3}\frac{1}{b}\frac{d\,b}{d\,x} = \frac{1}{a}\frac{d\,a}{d\,x}$ zurück. Aber dann liegt (s. Seite 116) der Faltenpunkt derart, dass die Tangente der Volum-Axe parallel ist. Diese Lage können wir als Uebergang betrachten von einer Lage an der Seite der kleinen Vo-

lumen und von einer an der Seite der grossen Volumen. Und in der That wird auch der Faltenpunkt für Werthe von x, welche grösser oder kleiner sind, verschieden gelegen sein.

§ 7.

Der Werth von $v_{2.1}$ und $w_{2.1}$ längs der Binodalcurve.

Wählen wir einen Punkt auf der Binodalcurve, und betrachten wir diesen stets als den ersten Punkt, so wird der Werth von $v_{2\cdot 1} = v_2 - v_1 - (x_2 - x_1)\left(\frac{d\,v_1}{d\,x_1}\right)_{p,\,T}$ bei continuirlicher Aenderung der Lage dieses Punktes sich auch continuirlich ändern. So lange die Binodalcurve aus zwei getrennten Zweigen besteht, sodass wir von einem Flüssigkeitszweig und von einem Dampfzweig reden können, kann das Vorzeichen von $v_{2\cdot 1}$ nicht zweifelhaft sein. Auf dem Flüssigkeitszweig ist diese Grösse positiv und auf dem Dampfzweig negativ. Bei $x = 0$ ist $v_{2\cdot 1} = v_2 - v_1$ für den ersten Component, und bei $x = 1$ gleich $v_2 - v_1$ für den zweiten Component. Sind wir auf dem Flüssigkeitszweig, so ist v_2 das Volum der Dampfphase und v_1 das der Flüssigkeitsphase. Und umgekehrt, wenn wir uns auf dem Dampfzweig befinden.

Ist die Binodalcurve an einer der Seiten geschlossen, so muss $v_{2\cdot 1}$, wenn wir am Anfangspunkt des Flüssigkeitszweiges anfangen, sich wiederum continuirlich ändern, von einer gewissen positiven Grösse abgerechnet, um zu endigen mit einem gleich grossen negativen Werth. Und obgleich wir das genaue Gesetz dieser Aenderung nicht kennen, können wir doch mit Gewissheit schliessen 1., dass der Zeichenwechsel stattfindet in dem Punkt der Binodalcurve, wo die Tangente der Volumaxe parallel ist — etwas, wozu wir schon im § 4, S. 106, geschlossen haben; und 2., dass auch im Faltenpunkt $v_{2\cdot 1} = 0$ ist, ohne dass dieses Nullwerden von Zeichenwechsel begleitet ist. Da im Faltenpunkt $v_2 = v_1$ und $x_2 = x_1$ ist, wird man in der Nähe des Faltenpunkts setzen können:

$$v_{2\cdot 1} = (v_2 - v_1) - (x_2 - x_1)\left(\frac{d\,v_1}{d\,x_1}\right)_{p,\,T} = \frac{1}{2}(x_2 - x_1)^2\left(\frac{d^2\,v_1}{d\,x_1^{\,2}}\right)_{p,\,T} + \text{etc.},$$

aus welchem Ausdruck hervorgeht, dass die Grösse $v_{2\cdot 1}$ an beiden

Seiten des Faltenpunkts das nämliche Vorzeichen besitzt, nl. das von $\left(\frac{d^2 v_1}{d x_1^2}\right)_{p,\,T}$. Ist folglich der Faltenpunkt an der Seite der kleinen Volumen gelegen, wie in Fig. 5 der „Moleculartheorie“ gezeichnet ist, wo $v_{2\cdot 1}$ positiv ist, so ist im Faltenpunkt $\left(\frac{d^2 v_1}{d x_1^2}\right)_{p,\,T}$ positiv. Wäre derselbe an der Seite der grossen Volumen gelegen, wo $v_{2\cdot 1}$ negativ ist, so ist $\left(\frac{d^2 v_1}{d x_1^2}\right)_{p,\,T}$ negativ.

Die Grössen $v_{2\cdot 1}$ in zwei Noden sind folglich nicht, was ja auch aus der Gestalt des Ausdrucks für $v_{2\cdot 1}$ sofort sich darthut, einander gleich mit entgegengesetztem Vorzeichen. Dies ist nur der Fall im Anfangspunkt, d. h. für einen Componenten. Sogar ist in der Nähe des Faltenpunkts das Vorzeichen gleich geworden. Dass für den Punkt P die Grösse $v_{2\cdot 1} = 0$ ist, bedeutet nichts Anderes, als dass in den kritischen Berührungspunktsumständen eine Phase, welche fast den ganzen Raum erfüllte, und welche neben sich die koexistirende Phase hätte, sich mit dieser im constanten Volum zu einer homogenen Phase vermischen könnte, ohne dass diese Vermischung eine Druckänderung hervorbrächte.

Gehen wir jetzt dazu über, den Verlauf von $w_{2\cdot 1}$ in den verschiedenen Punkten der Binodalcurve der Querfalte zu discutiren.

Denken wir uns wiederum erst, dass die Querfalte sich über die ganze Breite ausdehnt und die beiden Zweige der Binodalcurve getrennt sind. Fangen wir auf dem Flüssigkeitszweig bei einem der Componenten an, so ist $w_{2\cdot 1}$, d. i. die Wärme, welche beim Uebergang der Dampfphase in die Flüssigkeitsphase frei wird, sicherlich positiv. Auch am anderen Endpunkt, nahe dem zweiten Component, ist diese Grösse positiv — und es wird kaum zweifelhaft sein, dass für alle zwischengelegenen Punkte diese Grösse das nämliche Vorzeichen besitzt. Auf dem Dampfzweig, wo $w_{2\cdot 1}$ die Wärme bezeichnet, welche freikommt beim Uebergang der Flüssigkeitsphase in die Dampfphase, ist diese Grösse dagegen negativ, und dies kann auch für die zwischengelegenen Punkte strenge bewiesen werden. Schreiben wir:

$$w_{2\cdot 1} = (\varepsilon_{2\cdot 1})_v + \left(p + \frac{\partial \varepsilon}{\partial v_1}\right) v_{2\cdot 1},$$

oder

$$w_{2\cdot 1} = -v_2 (K_1 + K_2 - 2K_{1\cdot 2}) + \left[p + \left(\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial v_1}\right)_{x,T}\right] v_{2\cdot 1},$$

dann sehen wir, dass, da auf dem Dampfzweig $v_{2\cdot 1}$ negativ ist, $w_{2\cdot 1}$ in diesem Falle aus der Summe von zwei negativen Gliedern besteht.

Ist die Temperatur so weit angestiegen, dass die Falte gerade an der anderen Seite endigt, wobei dann der Faltenpunkt im kritischen Punkt der zweiten Componente liegt, so sind die beiden Zweige der Binodalcurve zu einer Curve zusammengeflossen und es wird $w_{2\cdot 1}$ im Faltenpunkt zu 0 erniedrigt sein. Doch bei noch weiterer Temperaturerhöhung, wenn wiederum (siehe Fig. 5, Moleculartheorie) der Faltenpunkt vom Punkte P verschieden ist, ist der Gang von $w_{2\cdot 1}$ verwickelter. Selbstverständlich muss im Faltenpunkt $w_{2\cdot 1} = 0$ sein, weil beim Uebergang zweier Phasen, welche in Zusammensetzung und Volum identisch sind, keine Wärmetönung stattfinden kann. Doch wird der Uebergang von positiv zu negativ nicht im Faltenpunkt stattfinden. Die genaue Stelle, wo der Uebergang geschieht, ist nicht anzugeben, doch ist dies für den bei dieser Untersuchung beabsichtigten Zweck auch nicht erforderlich. Wohl können wir zeigen, dass, wo der Faltenpunkt auch gelegen ist, entweder auf dem Zweig der kleinen Volumen, oder auf dem Zweig der grossen Volumen, dieser Zeichenwechsel von $w_{2\cdot 1}$ immer in einem Punkt an der Seite der kleinen Volumen geschieht. Wir bemerkten schon, dass überall, wo $v_{2\cdot 1}$ negativ ist, auch $w_{2\cdot 1}$ negativ sein wird. Auf dem Dampfzweig ist dieses der Fall. Auch im Punkte P, wo $v_{2\cdot 1} = 0$ ist, ist $w_{2\cdot 1}$ noch negativ, weil dort $w_{2\cdot 1} = (\varepsilon_{2\cdot 1})_v = - v_2 (K_1 + K_2 - K_{1\cdot 2})$ ist. Erst auf dem Flüssigkeitszweig, wo $v_{2\cdot 1}$ positiv ist, und somit $w_{2\cdot 1}$ aus der Summe einer positiven und einer negativen Grösse besteht, muss irgendwo ein Punkt bestehen, wo diese zwei Grössen gegen einander aufwiegen; und dieser Punkt kann entweder rechts oder links vom Faltenpunkt gelegen sein.

Das Vorzeichen von $w_{2\cdot 1}$ in der Nähe des Faltenpunkts ist vom nachfolgenden verwickelten Ausdruck abhängig. Schreiben wir, was für sehr geringe Werthe von $v_2 - v_1$ und $x_2 - x_1$ erlaubt ist:

$$(\varepsilon_{2\cdot 1})_v = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) - (v_2 - v_1)\left(\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial v_1}\right)_{x,T} - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial x_1}\right)_{v,T} =$$
$$= \frac{1}{2}\left[(v_2 - v_1)^2 \frac{\partial^2 \varepsilon_1}{\partial v_1^2} + 2(v_2 - v_1)(x_2 - x_1)\frac{\partial^2 \varepsilon_1}{\partial v_1 \partial x_1} + \right.$$
$$\left. + (x_2 - x_1)^2 \frac{\partial^2 \varepsilon_1}{\partial x_1^2}\right],$$

so finden wir:

$$w_{2\cdot 1} = \frac{1}{2}\left[(v_2 - v_1)^2 \frac{\partial^2 \varepsilon_1}{\partial v_1^2} + 2(v_2 - v_1)(x_2 - x_1)\frac{\partial^2 \varepsilon_1}{\partial v_1 \partial x_1} + (x_2 - x_1)^2 \frac{\partial^2 \varepsilon_1}{\partial x_1^2}\right] +$$
$$+ \left(p + \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial v_1}\right)\frac{(x_2 - x_1)^2}{2}\left(\frac{d^2 v_1}{d x_1^2}\right)_{p,T},$$

oder, beachtend, dass im Faltenpunkt $\frac{v_2 - v_1}{x_2 - x_1} = \left(\frac{dv}{dx}\right)_{p,T}$ ist:

$$w_{2\cdot 1} = \frac{(x_2 - x_1)^2}{2}\left[\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v^2}\left(\frac{dv}{dx}\right)^2_{p,T} + 2\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v \partial x}\left(\frac{dv}{dx}\right)_{p,T} + \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2}\right] +$$
$$+ \frac{(x_2 - x_1)^2}{2}\left(p + \frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)\left(\frac{d^2 v}{d x^2}\right)_{p,T}.$$

Der erste Theil, nl.

$$\frac{(x_2 - x_1)^2}{2}\left[\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v^2}\left(\frac{dv}{dx}\right)^2_{p,T} + 2\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x \partial x}\left(\frac{dv}{dx}\right)_{p,T} + \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2}\right],$$

eine Reduction von $v_{2\cdot 1}$, ist negativ. Das Zeichen des zweiten Theils ist vom Vorzeichen von $\left(\frac{d^2 v}{d x^2}\right)_{p,T}$ abhängig. Liegt der Faltenpunkt auf dem Zweig der grossen Volumen, so ist $\frac{d^2 v}{d x^2}$ negativ und ist also $w_{2\cdot 1}$ mit Gewissheit negativ. Ist der Faltenpunkt auf dem Zweig der kleinen Volumen gelegen, so ist $\frac{d^2 v}{d x^2}$ positiv — und es kann das Vorzeichen von $w_{2\cdot 1}$ ebenso gut positiv wie negativ sein.[1])

[1]) In einer Mittheilung in den Versl. K. A. v. W. Amsterdam, Mai 1896: „Ueber die Kennzeichen etc.“ habe ich für das Verhältniss $\frac{w_{2\cdot 1}}{v_{2\cdot 1}}$ im Faltenpunkt den Ausdruck gegeben:

$$p + \frac{\partial \varepsilon}{\partial v} + \frac{\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v^2}\left(\frac{dv}{dx}\right)^2_{p,T} + 2\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v \partial x}\left(\frac{dv}{dx}\right)_{p,T} + \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2}}{\left(\frac{d^2 v}{d x^2}\right)_{p,T}},$$

welches mit dem Obigen übereinstimmt. Damals sprach ich als Vermuthung aus, dass der Zähler immer negativ wäre — eine Vermuthung, welche ich seitdem bestätigt fand, und wovon der Beweis in diesem Paragraph gegeben ist.

In den beigefügten Figuren ist längs der Binodalcurve an der Aussenseite das Zeichen von $v_{2\cdot 1}$, und an der Innenseite

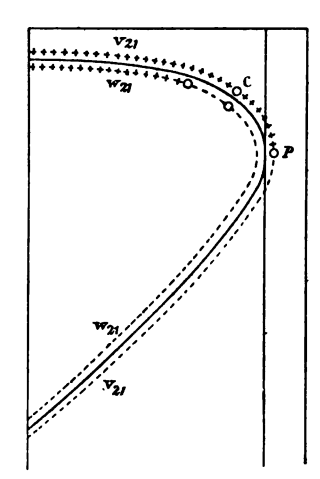


Fig. 7.

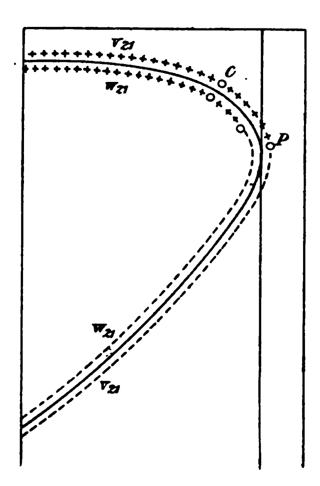


Fig. 8.

das Vorzeichen von $w_{2\cdot 1}$ angegeben. In Fig. 7 und 8 ist der Faltenpunkt C an der Seite der kleinen Volumen gedacht. Doch ist in Fig. 7 der Zeichenwechsel von $w_{2\cdot 1}$ links von C und in Fig. 8 rechts von C angenommen. In Fig. 9 ist der Faltenpunkt an der Seite der grossen Volumen gezeichnet, und dies giebt nur zu einer einzigen Figur Veranlassung.

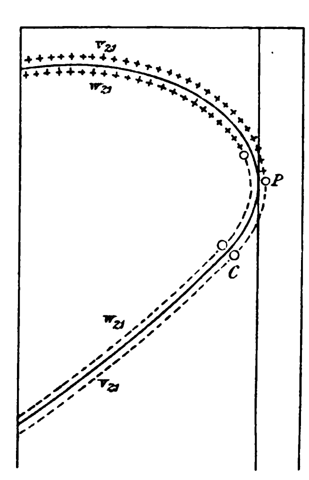


Fig. 9.

§ 8.

Retrograde Condensation.

In § 11 der Moleculartheorie ist für den Fall, dass eine moleculare Menge eines Gemenges in einen Volum gebracht wird, in welchem es nicht homogen bleibt, angegeben, welche Phasen entstehen werden, und welches das Verhältniss ist der Mengen der zwei Phasen. Die dort gegebene Regel kann auf

die Projection übergebracht werden — sodass, wenn sowohl die Binodalcurve wie die Generatricen der derivirten Oberfläche auf der v, x-Ebene gezeichnet sind, der Generatrix, welcher durch den Punkt v, x geht, durch ihre Endpunkte die Zusammensetzung und das Molecularvolum der Phasen angiebt; während die Länge der Stücke, in welche der Generatrix vertheilt wird, der relativen Anzahl der Molecüle, welche die Phasen enthalten, verkehrt proportional ist. Wir haben nl.:

$$v = (1 - y) v_1 + y v_2 ,$$

wenn y der Bruchtheil in Molecülen der zweiten Phase ist. Ebenso

$$x = (1 - y) x_1 + y x_2 .$$

Hieraus finden wir:

$$\frac{v - v_1}{y} = \frac{v_2 - v}{1 - y} \text{ und } \frac{x - x_1}{y} = \frac{x_2 - x}{1 - y} .$$

Nehmen wir das Stück an der Seite des Punktes 1, $= l_1$, und das andere Stück $= l_2$, so sind $v - v_1$ und $v_2 - v$ proportional l_1 und l_2. Ebenso $x - x_1$ und $x_2 - x$. Folglich hat man $l_1 (1 - x) = l_2 y$, oder

$$y = \frac{l_1}{l_1 + l_2} \text{ und } 1 - y = \frac{l_2}{l_1 + l_2} .$$

So lange nun die beiden Zweige der Binodalcurve getrennt sind, wird eine Gerade $x = \text{const.}$, welche die aufeinanderfolgenden Generatricen schneidet, fortwährend den Werth von $\frac{l_2}{l_1 + l_2}$ vergrössern. Jedenfalls wird $1 - y$ mit einem Werth 0 anfangen und endigen mit einem Werth 1. Die neue Phase, welche sich zeigt, sobald der Dampfzweig erreicht ist, und welche als schwerere unten im Gefäss entsteht, wird beim Kleinerwerden des Volums fortwährend zunehmen — jedenfalls schliesslich das totale Volum einnehmen. Sie ändert sich jedesmal in Bezug auf ihre Eigenschaften. Beim ersten Erscheinen wird sie in Zusammensetzung am meisten vom ursprünglichen Gehalt verschieden sein. Doch sind diese Differenzen wenig auffallend.

Es kommt jedoch eine grosse Verschiedenheit in diesem Gang — wenn die zwei Zweige der Binodalcurve zusammengeflossen sind — bei denjenigen Gemischen, welche eine Zusammen-

setzung aufweisen, welche zwischen die des Berührungspunktes und die des Faltenpunktes eingelegen ist. Sei in Fig. 10 *ACPB* ein Theil der Binodalcurve, *C* der Faltenpunkt und *P* der Berührungspunkt. Wählen wir nun ein Gemisch mit grösserem Werth von *x* als der des Faltenpunktes, und mit kleinerem Werth als der des Berühungspunktes, und sei das Volum durch *H* bestimmt, so ist von der dichteren Phase, durch *G'* angegeben, eine Molecülzahl $\frac{HG}{GG'}$ vorhanden. Offenbar wird diese Zahl mit der Lage von *H* sich ändern. Aber während sie anfängt mit dem Werth 0, beim Hineintreten von *H* innerhalb der Binodalcurve, wird sie mit dem gleichen Werth endigen, wenn *H* diese Curve verlässt. Irgendwo dazwischen gab es also für diesen Bruchtheil einen Maximalwerth. Und obgleich somit mit der Verkleinerung des Volums anfänglich die Menge der dichteren Phase zunimmt, wie das gewöhnlich der Fall ist — wird in Abweichung bei weiter fortgesetzter Verkleinerung des Volums die dichtere Phase wiederum verschwinden.

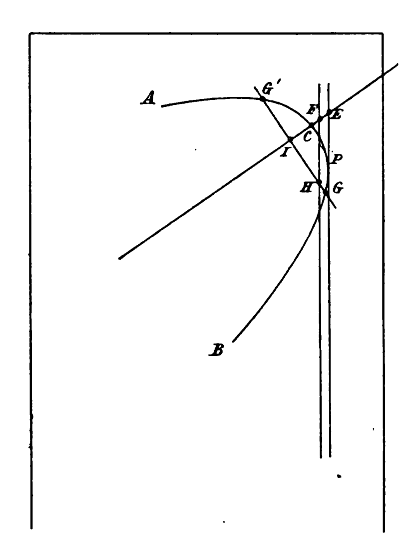


Fig. 10.

Kuenen hat diese Erscheinung zuerst erforscht, und bei seiner Untersuchung in Bezug auf die kritischen Erscheinungen bei Gemischen von Kohlensäure und Chloräthyl bestätigt gefunden, und hat daran den Namen „retrograde Condensation“ gegeben[1]; und später hat Verschaffelt[2]) bei Gemischen von H_2 und CO_2 den Verlauf der retrograden Condensation mit genügender Genauigkeit beobachten können, um denselben graphisch darzustellen.

[1]) Dissertation, Leiden 1892; Zeitschr. f. phys. Chem. 11.
[2]) Versl. K. A. v. W. Amst. Dez. 1898.

Aus seiner Zeichnung geht hervor, dass die dichtere Phase relativ langsam anwächst, um sehr schnell wiederum zu verschwinden — und dieses Resultat ist völlig in Übereinstimmung mit dem, was wir in Bezug auf das Verhältnis $\frac{HG}{G'G}$ aus den Eigenschaften der Falte herleiten können. In der Nähe des Faltenpunktes kann die Binodalcurve als ein Theil eines Parabels betrachtet werden[1]). Sei durch den Faltenpunkt eine Gerade gezogen, welche wir als Axe des Parabels betrachten werden, und welche im Punkt E (Fig. 10) die Tangente in einer Entfernung a von C schneidet, während der Abstand $CF = b$ gesetzt werden wird. Die Nodengeraden stehen alsdann senkrecht auf der Axe. Bezeichnen wir CI durch y, so ist, wenn p der Parameter des Parabels ist, $GG' = 2\sqrt{2py}$ und $HI = (b + y)\operatorname{tg}\alpha$, wo α der Winkel zwischen Tangente und Axe ist[2]). Folglich ist:

$$\frac{GH}{GG'} = \frac{1}{2}\left[1 - \frac{\operatorname{tg}\alpha}{\sqrt{2p}}\left(\frac{b}{\sqrt{y}} + \sqrt{y}\right)\right].$$

Der Ausdruck $\sqrt{y} + \frac{b}{\sqrt{y}}$ hat ein Minimum für $y = b$, und beträgt alsdann $2\sqrt{b}$. Dann hat $\frac{GH}{GG'}$ den Maximalwerth

$$\frac{1}{2}\left(1 - 2\operatorname{tg}\alpha\sqrt{\frac{b}{2p}}\right).$$

Setzen wir statt $2p$ den Werth $4a\operatorname{tg}^2\alpha$, welcher leicht durch Anwendung der Eigenschaften des Parabels gefunden werden kann, so nimmt dieser Maximalwerth des kondensirten Bruchtheils die Gestalt $\frac{1}{2}\left(1 - \sqrt{\frac{b}{a}}\right)$ an.

Der Maximalwerth, welcher $= 0$ wird für die Zusammensetzung des Berührungspunktes $P (b = a)$, wächst zu $\frac{1}{2}$ für die Zusammensetzung des Faltenpunktes $C (b = 0)$, welche beiden

[1]) Vergl. Korteweg, Arch. Neerl. 24.

[2]) Es ist für diese Berechnung nicht nothwendig anzunehmen, dass die Nodengeraden senkrecht auf der Axe stehen. Es muss dann statt $\operatorname{tg}\alpha$ ein anderer Factor kommen. Die Resultate bleiben jedoch ungeändert.

Resultaten offenbar evident sind. Bezeichnet man das Verhältniss $\frac{HG}{GG'}$ durch f, so findet man:

$$\frac{df}{dy} = \frac{\operatorname{tg}\alpha}{4\sqrt{2p}} \frac{b-y}{y^{3/2}} = \frac{1}{8\sqrt{a}} \frac{b-y}{y^{3/2}},$$

und da $dy = dv/\cos\alpha$:

$$\frac{df}{dv} = \frac{1}{\cos\alpha} \frac{1}{8\sqrt{a}} \frac{b-y}{y^{3/2}}.$$

Mit abnehmendem Volum wird somit f grösser werden, so lange $y > b$ ist, und sodann bis 0 abnehmen im kleinen Intervall zwischen b und dem kleinsten Werth, welchen y annehmen kann. Der berechnete Gang, sei dieser auch nur eine Annäherung, stimmt also völlig mit der graphischen Darstellung von Verschaffelt überein, obgleich Verschaffelt nicht den Werth von y angiebt, sondern das vom condensirten Theil eingenommene Volum.

Erst Kuenen ist es gelungen, diese retrograde Condensation, und die Übereinstimmung der kritischen Erscheinungen mit den hier gegebenen theoretischen Betrachtungen, durch das Verhüten von Verzögerungserscheinungen und von Zuständen, wobei das Gleichgewicht, noch nicht eingetreten war, zu beobachten. Die Langsamkeit der Diffusion ist bei Gemischen die Ursache, dass fortwährend Gleichgewicht scheinbar eintritt, wo es thatsächlich nicht vorhanden ist. Ein längs elektromagnetischem Wege bewegter Rührkolben sorgte dafür, dass in jeder der Phasen wirklich Homogenität eintrat. Das Vernachlässigen dieser Vorsorge war bei früheren Beobachtungen die Ursache, dass zwischen den zwei kritischen Temperaturen nicht unterschieden werden konnte. Nach der Theorie soll der Meniscus, welcher die beiden Phasen trennt, nur verschwinden für dasjenige Gemisch, welches bei der Beobachtungstemperatur gerade die Zusammensetzung des Faltenpunktes besitzt, und das nur, wenn der Druck gerade der des Faltenpunktes ist. Bei früheren Beobachtungen verschwand der Meniscus anscheinend bei allen Temperaturen zwischen T_f und T_{tg}, sodass an eine „kritischen Region" gedacht werden konnte.

Kuenen hat auch versucht, die retrograde Condensation zu beobachten, wenn der Faltenpunkt an der Seite der grossen

Volumen liegt. In diesem Fall muss, wenn man für eine Mischung geeigneter Zusammensetzung das Volum verkleinert, bis es innerhalb der Binodalcurve kommt, eine neue Phase geringerer Densität auftreten, welche fast plötzlich ihr Maximumbetrag erreicht, um sodann langsam wiederum zu verschwinden. Dass der Umstand, dass der Faltenpunkt an der Seite der grossen Volumen liegt, vorkommen kann, haben wir bereits früher bemerkt. Doch wenn keine anderen Fälle für jene Lage des Faltenpunkts gefunden werden als diejenigen, welche dort erörtert sind, so wird die Beobachtung dieser retrograden Condensation, von Kuenen „retrograde Condensation zweiter Art“ genannt, immer äusserst schwer bleiben. In diesen Fällen liegen nl. T_f und T_{tg} einander so nahe (für eines dieser Gemische fallen sie sogar zusammen), dass erst, wenn man die Temperatur vollkommen konstant zu erhalten weiss, die Beobachtung gelingen wird. Doch hat Kuenen es soweit gebracht, dass er die Erscheinung mit Gewissheit meint beobachtet zu haben.

§ 9.

Gestalt der *p, x, T*-Fläche koexistirender Phasen.

Gehen wir jetzt dazu über, aus der in § 6 hergeleiteten Differentialgleichung, nl.

$$v_{2\cdot 1}\,dp = \frac{w_{2\cdot 1}\,dT}{T} + (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{p,\,T} dx_1,$$

Eigenschaften herzuleiten für die Gestalt der Oberfläche, welche als Grenzfläche für homogene Phasen betrachtet werden kann. Selbstverständlich wird es eine geschlossene Fläche sein. Punkte ausserhalb dieser Fläche stellen homogene Phasen dar. Punkte innerhalb dieser Fläche entsprechen Zuständen, welche — wenn nl. Verzögerungserscheinungen ausgeschlossen sind — nicht homogen realisirbar sind. Zieht man durch einen Punkt innerhalb der Oberfläche eine Gerade, parallel der *x*-Axe, so werden die Schnittpunkte dieser Gerade mit der Oberfläche die koexistirenden Phasen angeben, und die Abschnitte dieser Gerade wiederum in der bekannten Weise zum Betrag der in beiden Phasen

gegenwärtigen Molecülzahlen schliessen lassen. Die Zustände, durch Punkte unterhalb der Oberfläche bestimmt, könnte man „ungesättigter Dampf“ nennen — und die Zustände, durch Punkte oberhalb der Fläche bestimmt, „comprimirte Flüssigkeit“.

Die höchste Temperatur, für welche diese Fläche noch einen Punkt angiebt, ist diejenige, wobei die letzte Spur einer Falte von der ψ-Fläche verschwindet; und dass eine solche Temperatur bestehen muss, ist aus dem Vorhergehenden zu erwarten — wenigstens wenn wir von der möglichen Gegenwart einer Längsfalte absehen.

A. Durchschnitte für T constant.

Bei niedrigen Temperaturen wird ein Schnitt $T =$ constant aus zwei Curven bestehen, welche von $x = 0$ bis $x = 1$ continuirlich verlaufen, anfangend mit dem Punkt, welcher den Sättigungsdruck für den ersten Componenten angiebt, und endigend mit dem entsprechenden Punkt des zweiten Componenten, aber bei höheren Temperaturen nehmen dieselben nicht mehr die ganze Breite ein. Wir werden zuerst die Eigenschaften dieser Schnitte, für welche T constant ist, besprechen. Wir können sie die p, x-Curven nennen — und wenn wir speciell die Curve in's Auge fassen, welche zu dem Flüssigkeitszustand gehört, werden wir diese durch $p = f(x_1)$ angeben, und $p = f(x_2)$ für den Dampfzweig benutzen. Für diese Curven haben wir die Beziehung

$$v_{2 \cdot 1} \frac{dp}{dx_1} = (x_2 - x_1) \left(\frac{\partial^2 \zeta}{dx_1^2}\right)_{p,\, T}.$$

So lange wir die Existenz einer Längsfalte noch ausschliessen, ist in dieser Gleichung die Grösse $\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{p,\, T}$ eine positive.

Wir werden einige der wichtigsten Folgerungen dieser Gleichung behandeln; doch ist die Anzahl specieller Fälle, in welchen diese Gleichung Anwendung findet, so gross, dass wir uns nur auf einige wenige werden beschränken müssen.

1. Wenn $x_2 = x_1$, so ist $\frac{dp}{dx_1} = 0$. Der Werth von p ist alsdann Maximum oder Minimum für beide Phasen. Da bei $x_1 = x_2$ der Werth von $\frac{dp}{dx}$ für die beiden Phasen natürlich gleich

ist, so berühren die zwei Curver $p = f(x_1)$ und $p = f(x_2)$ einander und besitzen eine horizontale Tangente. Wir werden also von den beiden Curven, welche schon in ihrem Anfangs- und Endpunkt zusammenfallen und jetzt überdies noch irgendwo dazwischen eine gemeinsame Tangente besitzen, erwarten können, dass sie überall wenig von einander abweichen werden. Für jenen Werth $x_1 = x_2$ läuft in der Projection auf der v, x-Ebene eine der Nodengeraden der v-Axe parallel, und die Nodenlinien, welche rechts und links von dieser gelegen sind, laufen fächerartig auseinander. Bei Gemischen, welche eine minimal-kritische Temperatur besitzen, sind dieselben einander am nächsten an der Seite der grossen Volume — und umgekehrt. Obgleich der allgemeine Beweis für diese letztere Eigenschaft weitläufig wäre, so kann für sehr niedrige Temperaturen der Beweis dafür gefunden werden aus dem Umstand, dass $\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_{v,T}$ für beide Phasen gleich sein muss.

Aus

$$M R T \log \frac{x_1}{1 - x_1} + \frac{M R T \frac{d b_{x_1}}{d x_1}}{v_1 - b_{x_1}} - \frac{\frac{d a_{x_1}}{d x_1}}{v_1} = M R T \log \frac{x_2}{1 - x_2} + \\ + \frac{M R T \frac{d b_{x_2}}{d x_2}}{v_2 - b_{x_2}} - \frac{\frac{d a_{x_2}}{d x_2}}{v_2}$$

geht hervor:

$$M R T \log \frac{\frac{x_1}{1 - x_1}}{\frac{x_2}{1 - x_2}} = \frac{a_{x_1}}{v_1}\left(\frac{1}{a_{x_1}} \frac{d a_{x_1}}{d x_1} - \frac{1}{v_1} \frac{d b_{x_1}}{d x_1}\right) - \\ - \frac{a_{x_2}}{v_2}\left(\frac{1}{a_{x_2}} \frac{d a_{x_2}}{d x_2} - \frac{1}{v_2} \frac{d b_{x_2}}{d x_2}\right).$$

Ist v_2 so gross, dass $\frac{1}{v_2}$ vernachlässigt, und $v = b_{x_1}$ gesetzt werden kann, so wird diese Gleichung:

$$M R T \log \frac{\frac{x_1}{1 - x_1}}{\frac{x_2}{1 - x_2}} = \frac{d \frac{a_x}{b_x}}{d x}.$$

Kann $\frac{a}{b}$ ein Minimum annehmen, so ist für den Werth von x, welcher diese Grösse zu einem Minimum macht,

$\frac{d\frac{a}{b}}{dx} = 0$, und $x_1 = x_2$. Für kleinere Werthe von x ist $\frac{d\frac{a}{b}}{dx}$ negativ und also $x_1 < x_2$ und umgekehrt. Es bedarf kaum bemerkt zu werden, dass dieses fächerartige Auseinanderlaufen der Nodengeraden erklärt, dass in solchen Fällen beim Ueberdestilliren entweder das Destillat oder das Residuum sich zu einer bestimmten Zusammensetzung nähert. Im Falle des fächerartigen Auseinanderlaufens nach der Seite der grossen Volumen, wenn also erst $x_2 > x_1$ und nachher $x_2 < x_1$ ist, giebt es einen Maximumwerth des Drucks, und umgekehrt. Dieses wird bei der nachfolgenden Bemerkung deutlich.

2. Der Werth von $\frac{dp}{dx_1}$ ist positiv, wenn $v_{2 \cdot 1}$ und $x_2 - x_1$ das nämliche Vorzeichen haben, und umgekehrt. Da für eine Flüssigkeitsphase $v_{2 \cdot 1}$ stets positiv ist, so wird bei einer solchen Phase das Zeichen von $\frac{dp}{dx_1}$ nur durch das Zeichen von $x_2 - x_1$ bestimmt werden und daran gleich sein (Konowalow'sches Gesetz). Bei der koexistirenden Dampfphase sind die Zeichen von $v_{2 \cdot 1}$ und von $x_2 - x_1$ beide entgegengesetzt, sodass $\frac{dp}{dx_2}$ das nämliche Vorzeichen wie $\frac{dp}{dx_1}$ besitzt.

3. Bei Temperaturen, wobei der Faltenpunkt sich auf der ψ-Fläche zeigt, sind die zwei Curven $p = f(x_1)$ und $p = f(x_2)$ zu einer einzigen Curve zusammengeflossen. Im kritischen Berührungspunkt ist dann, weil $v_{2 \cdot 1} = 0$ ist, die Grösse $\frac{dp}{dx_1} = \infty$, oder $\frac{dx_1}{dp} = 0$. Zu diesem letzteren Werth schliesst man auch schon aus dem Umstand, dass in diesem Punkt der Binodalcurve die Grösse x sich nicht ändert, obgleich wohl der Druck längs einem Element variirt. Ist der Faltenpunkt an der Seite der kleinen Volumen gelegen (retrograde Condensation I), wie in Fig. 7 und 8, dann giebt die nachfolgende Fig. 11 die Gestalt der p, x-Curve. In diesem Falle ist somit der Faltenpunktsdruck ein Maximum.

Ist dagegen der Faltenpunkt an der Seite der grossen Volumen gelegen, so giebt Fig. 12 die Gestalt der p, x-Curve. Bei retrograder Condensation II ist also der Faltenpunktsdruck ein Minimum.

Spaltet die Falte sich, so wird für die Temperatur, bei welcher dieses stattfindet, Fig. 13 die Gestalt der p, x-Curve angeben. In dieser Figur ist in B auch der Thatsache Rechnung getragen, dass alsdann auch für einen

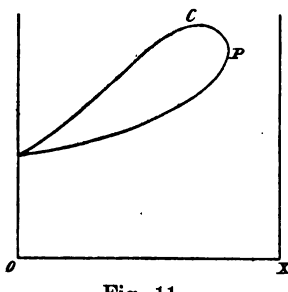


Fig. 11.

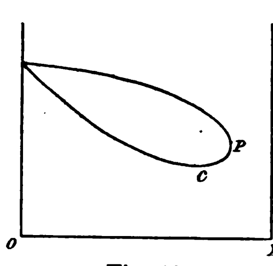


Fig. 12.

gewissen Werth von x die Gleichheit von x_1 und x_2 vorkommen kann. In A haben die beiden Zweige $p = f(x_1)$ und $p = f(x_2)$ einen gemeinsamen Punkt und schneiden sich alsdann unter einem gewissen Winkel. Bei einiger Erhöhung der Temperatur weichen die Curven rechts und links von A auseinander, und giebt es also links von A einen Minimaldruck und folglich retrograde Condensation II, und rechts von A einen Maximaldruck und folglich retrograde Condensation I.

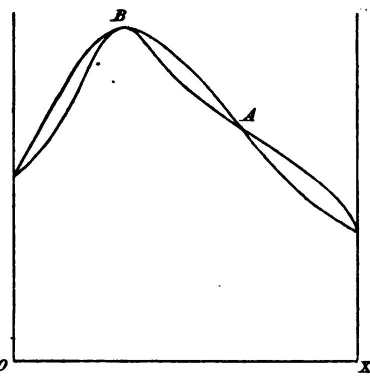


Fig. 13.

Bei weiterer Erhöhung, wobei auch B sich, aber langsam, nach links bewegt, wird der Punkt B, wenn er noch nicht verschwunden ist, durch den Faltenpunkt überholt werden können, und werden wir ein Gemenge haben, welches sich bezüglich der kritischen Umstände wie ein einheitlicher Stoff verhält. Bei noch weiterer Erhöhung der Temperatur wird es wiederum retrograde Condensation I geben.

Im Falle, welcher durch Fig. 13 dargestellt wird [N_2O und C_2H_6 und andere Gemische von Kuenen; ClH und C_2H_6 von Quint], giebt es eigentlich zwei Werthe von x, für welche

die zwei kritischen Temperaturen zusammenfallen, nl. wenn $x = x_b$ und $x = x_a$ ist. Dennoch giebt es noch einigen Unterschied in den kritischen Umständen eines Gemisches, durch A dargestellt, und denen eines Gemisches, welches durch B würde dargestellt werden, wenn die p, x-Curve sich bis zum Punkt des Maximaldrucks zurückgezogen hätte.

Beide Gemenge besitzen die Eigenschaft, dass sie, wenn man die Temperatur etwas erniedrigt, nicht mehr homogen bleiben, und dass die Phasen, in welchen sie auseinanderfallen, unendlich wenig in Eigenschaften verschieden sind. Aber die Verschiedenheit, welche in der Zusammensetzung auftritt, obgleich in beiden Fällen unendlich gering, ist in B sogar unendlich klein in Bezug auf den Densitätsunterschied, während in A der unendlich geringe Unterschied von der nämlichen Ordnung ist wie der in den Volumen. Werden nun auch die zwei Componenten ($x = 0$ und $x = 1$) mitgerechnet, so fallen für 4 Werthe von x die Grössen T_f und T_{tg} zusammen. Es giebt alsdann alle Veranlassung zu der Erwartung, dass für alle übrigen Gemische der Unterschied $T_{tg} - T_f$ nur gering sein wird, sodass also eine derartige Körperwahl, nl. diejenige, wobei ein Minimalwerth von $\frac{a_x}{b_x}$ auftritt, verhütet werden muss, wenn man retrograde Condensation deutlich beobachten will.

In Bezug auf Fig. 11 will ich noch einige Bemerkungen machen. Diese Figur zeigt u. A. auch, was stattfinden wird, wenn man ein Gas oberhalb seiner kritischen Temperatur in eine Flüssigkeit presst. Kundt[1]), welcher Wasserstoff in Aether presste, meinte als selbstredend annehmen zu können, dass nicht allein bei genügendem Druck der Raum homogen angefüllt, doch dass dieses durch das Verschwinden des Meniscus vorangegangen werden würde. Ueberwiegt man an der Hand von Fig. 11, was geschieht, wenn man eine bestimmte Flüssigkeitsmenge mit einer bestimmten Gasmenge in einen nämlichen Raum bringt — und somit einen bestimmten x-Werth gewählt hat, so ersieht man, dass für $x < x_c$ bei genügendem Druck zwar Homogenität erzielt werden kann, dass für $x > x_c$ die Erscheinungen der retrograden Condensation beobachtet

[1]) Wied. Ann. 12.

werden können, doch dass nur für $x = x_c$ der Meniscus wird verschwinden können. Verschaffelt[1]), welcher Wasserstoff in Kohlensäure presste, ist dann auch auf diesen Umstand bedacht gewesen. Bei Kundt's Versuchsmethode hätte nur durch den allergrössten Zufall der Meniscus verschwinden können.

4. Die Werthe von $\frac{dp}{dx_1}$ oder $\frac{dp}{dx_2}$ sind für $x_1 = x_2 = 0$ oder für $x_1 = x_2 = 1$ nicht $= 0$.

Zur Berechnung dieser Grenzwerthe muss man

$$\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\right)_{p,T} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}\right)^2}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}}$$

kennen. Das erste Glied dieses verwickelten Ausdrucks ist $= \frac{MRT}{x(1-x)}$ und wird für $x = 0$ und $x = 1$ unendlich gross werden. Im Produkt von $x_2 - x_1$ und $\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{p,T}$ braucht man also nur jenes Glied beizubehalten, sodass für die Grenzrichtung der p, x-Curve gefunden wird:

$$v_{2 \cdot 1} \frac{dp}{dx_1} = \frac{MRT(x_2 - x_1)}{x_1(1 - x_1)}.$$

Ist die zweite Phase eine Gasphase unter geringem Druck, so wird

$$v_{1 \cdot 2} \frac{dp}{dx_2} = \frac{MRT(x_1 - x_2)}{x_2(1 - x_2)}$$

nicht nur an den Seiten, sondern über die ganze Breite eine genügende Annäherung geben; und dann wird $v_{1 \cdot 2}$ auch annäherungsweise $= -\frac{MRT}{p}$ gesetzt werden können, sodass alsdann für die zweite Phase erhalten wird:

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dx_2} = \frac{x_2 - x_1}{x_2(1 - x_2)},$$

und für die erste, aber nur an den Seiten:

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dx_1} = \frac{x_2 - x_1}{x_1(1 - x_1)}. \;^{2})$$

---

[1]) Versl. K. A. v. W. Amsterdam 1898.

[2]) Vergl. u. A. Hartman, Messungen über die Querfalte auf der ψ-Fläche, etc. Habilitationsschrift, Leiden 1899.

Von Cunaeus[1]) ist die erstere dieser Gleichungen benutzt zur Berechnung von x_1, um die so berechneten Werthe zur Controlirung der experimentell bestimmten Curven $p = f(x_1)$ und $p = f(x_2)$ zu benutzen.

Die thatsächliche Anfangsrichtung einer Curve $p = f(x_1)$ oder $p = f(x_2)$ wird durch diese Gleichungen eigentlich nicht bestimmt; nur finden wir diese Anfangsrichtung mit dem Grenzwerth der Verhältnisse $\frac{x_2}{x_1}$ in Relation gesetzt.

B. Durchschnitte für x constant.

Wenn wir für alle Werthe von T die p, x-Curven kennen, so ist die ganze p, x, T-Fläche bekannt. Die Eigenschaften anderer Durchschnitte, wie auch gewählt, sind somit eigentlich keine neuen, doch müssen aus dem, was in Bezug der p, x-Curven bekannt ist, herzuleiten sein, wenn wir überdies als bekannt voraussetzen, in welcher Weise dieselben mit der Temperatur fortrücken und sich umbilden. Wir werden jedoch direct aus der Differentialgleichung den Verlauf der Schnitte x = constant herleiten. Nennen wir diese Curven die p, T-Curven. Für dieselben gilt:

$$T\left(\frac{dp}{dT}\right)_x = \frac{w_{2\cdot 1}}{v_{2\cdot 1}}.$$

Für alle Temperaturen, für welche die Falte noch die ganze Breite der ψ-Fläche einnimmt, somit für alle Temperaturen, wobei für keine einzige Zusammensetzung kritische Umstände gegenwärtig sind oder gewesen sind, haben $v_{2\cdot 1}$ und $w_{2\cdot 1}$ gleiche Vorzeichen. Beide sind positiv auf dem Flüssigkeitszweig der Binodalcurve, und beide sind negativ auf dem Dampfzweig — und die Grösse $\left(\frac{dp}{dT}\right)_x$ ist also positiv. Für solche Temperaturen steigt somit p fortwährend mit T, und dieses für beide Zweige. Bei niedrigen Temperaturen muss eine derartige p, T-Curve sogar in groben Zügen einen ähnlichen Verlauf besitzen wie eine p, T-Curve für die koexistirenden Phasen eines einheitlichen Stoffes. Bezeichnet man das Volum

---

[1]) Cunaeus, Dissertation, Amsterdam 1899.

der Dampfphase mit v_2 und das der Flüssigkeitsphase mit v_1, und vernachlässigt man v_1 neben v_2, so findet man:

$$MRT\left(\frac{T}{p_1}\frac{dp_1}{dT}-1\right)=\frac{2\,a_{x_1x_2}-a_{x_1}\left[1+(x_2-x_1)\frac{1}{v_1}\left(\frac{dv_1}{dx_1}\right)_{p,T}\right]}{v_1},$$

wo

$$a_{x_1x}=a_1(1-x_1)(1-x_2)+a_2x_1x_2+a_{1\cdot 2}x_1(1-x_2)+ \\ +a_{1\cdot 2}x_2(1-x_1)$$

ist — während man im Falle eines einheitlichen Stoffes für das zweite Glied finden würde $\frac{a_{x_1}}{v_1}$. Ebenso findet man dann:

$$MRT\left(\frac{T}{p_2}\frac{dp_2}{dT}-1\right)=\frac{a_{x_1}}{v_1}.\ [1]$$

Und für die Abhängigkeit von $\frac{p_1+p_2}{2}$ von T findet man einen Verlauf, welcher bei niedriger Temperatur sich dem Verlauf einer gewöhnlichen p, T-Curve noch näher anschliesst.

Bei höheren Temperaturen, bei solchen, wobei die Falte sich auf der ψ-Fläche zeigt, kommt jedoch im Verlauf der p, T Curven eine grosse Aenderung. Für einen Punkt des unteren Zweiges (siehe Fig. 7, 8 und 9) bleiben $w_{1\cdot 2}$ und $v_{2\cdot 1}$ zwar das nämliche negative Vorzeichen beibehalten — und auf diesem Zweig wird also p wohl immer mit T zunehmen — doch wenn die Temperatur bis nahe T_{tg} gekommen ist, wird $v_{2\cdot 1}$ nur wenig von 0 verschieden und also $\frac{dp}{dT}$ sehr gross sein, um bei $T=T_{tg}$ unendlich gross zu werden. Auf dem oberen Zweig besitzen $w_{2\cdot 1}$ und $v_{2\cdot 1}$ nicht immer das nämliche Zeichen, und dort kann also $\frac{dp}{dT}$ negativ ausfallen. Ist für das gewählte Gemisch die Temperatur derart, dass $w_{2\cdot 1}=0$ ist, so hat man für den Werth von p ein Maximum erhalten. Für höhere Temperaturen nimmt p dann wiederum ab, und die beiden Zweige gehen folglich bei $T=T_{tg}$ continuirlich in einander über.

---

[1]) Ist a eine Temperaturfunction, so müssen die zweiten Glieder dieser Gleichungen, in Uebereinstimmung mit einer früher gemachten Bemerkung, mit $1-T\frac{f'(T)}{f(T)}$ multiplicirt werden.

Der Faltenpunkt ist, wenn man eine einzige p, T-Curve betrachtet, kein besonderer Punkt. Bei retrograder Condensation der ersten Art liegt er auf dem oberen Zweig. Hat man den Fall von Fig. 7, so ist er zwischen dem Maximalpunkt und dem Punkt mit der verticalen Tangente gelegen. Im Falle von Fig. 8 liegt er noch auf dem ansteigenden Theil des oberen Zweiges. Bei retrograder Condensation zweiter Art ist er auf dem unteren Zweig gelegen. Die beiden erstgenannten Fälle sind von Kuenen bei den Gemengen von CO_2 und CH_3Cl begegnet, wobei auch der Uebergangsfall, dass Faltenpunkt und Maximalpunkt zusammenfallen, sich vorfindet. Der dritte Fall ist, aber nicht mit der nämlichen experimentellen Gewissheit, bei Gemischen von N_2O und C_2H_6, ClH und C_2H_6, etc. zwischen den oben angegebenen Werthen von x gefunden. In diesem dritten Fall liegen die drei Punkte, nl. der des Maximaldrucks, der der Maximaltemperatur, und der Faltenpunkt einander sehr nahe.

C. Durchschnitte für p constant.

Für diese Curven hat die Differentialgleichung die folgende Gestalt:

$$\frac{1}{T}\frac{dT}{dx_1} = -\frac{(x_2 - x_1)\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{p,T}}{w_{2\cdot 1}}.$$

$\frac{dT}{dx_1}$ ist also $= 0$ in den zwei nachfolgenden Fällen. 1. wenn $x_2 = x_1$ ist; 2. in einem Faltenpunkt, wenn $\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{p,T} = 0$ ist — und $\frac{dT}{dx_1}$ ist $= \infty$, wenn $w_{2\cdot 1} = 0$ ist. Ist für $x_2 = x_1$ der Druck ein Maximum, so ist T ein Minimum, und umgekehrt.

Da auch für ein Gemenge in flüssigem Zustande der Siedepunkt gleich der Temperatur ist, wobei der Druck, welchen wir mit p_1 bezeichnet haben, dem äusseren Druck gleich ist, so giebt der T, x-Schnitt der betrachteten Oberfläche auch die Relation an zwischen Siedepunkt und Zusammensetzung. Wenigstens für den Flüssigkeitszweig dieses Durchschnitts; der andere Zweig giebt die Relation zwischen T und die Zusammensetzung des Destillats.

Für sehr geringe Werthe von x_1 ist

$$\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{p,T} = \frac{MRT}{x_1(1-x_1)},$$

und giebt

$$\frac{1}{T}\frac{dT}{dx_1} = -\frac{MRT}{x_1(1-x_1)}\,\frac{x_2-x_1}{w_{2\cdot 1}},$$

die Formel für die Siedepunktsänderung. In dieser Gleichung ist $w_{2\cdot 1}$ die moleculare latente Wärme des ersten Componenten, und es muss dann auch MR für eine moleculare Menge in Calorien ausgedrückt werden, welcher Werth ungefähr $= 2$ gesetzt werden kann. Setzt man die specifische latente Wärme $= r_1$, so wird letztere Gleichung:

$$\frac{dT}{dx_1} = -\frac{2\,T^2}{M_1 r_1}\left(\frac{x_2}{x_1} - 1\right).$$

Da die Grösse $\frac{x_2}{x_1}$ durch den Versuch geliefert wird, und die Kenntniss des Moleculargewichts der zweiten Componente nicht erfordert, so wird die Beobachtung der Siedepunktsänderung uns in den Stand setzen, das Moleculargewicht der zweiten Componente zu bestimmen. Eine ähnliche Bemerkung hätten wir auch bei der Besprechung des Grenzwerthes von $\frac{dp}{dx_1}$ machen können, und die Bestimmung des Moleculargewichts in flüssigem Zustande beschränkt sich also nicht auf die Fälle, in welchen der zweiten Componente nicht in der Dampfphase gegenwärtig ist. Nur muss dann die Grösse $\frac{x_2}{x_1}$ bestimmt werden, um den Werth des Factors $\frac{x_2}{x_1} - 1$ in der Gleichung zu liefern, welcher Werth bei nicht-flüchtigen zweiten Componenten $= -1$ ist ($x_2 = 0$).

Wäre das in dieser Weise bestimmte Moleculargewicht nicht in Uebereinstimmung mit dem, was aus dem Gaszustande des zweiten Componenten gefunden wird, so wäre dieses ein Zeichen, dass unsere Theorie nicht auf dergleichen Gemische anwendbar ist, und dass für $x_2 = x_1$ nicht das nämliche Moleculargewicht zu nehmen wäre. Aber es ist nicht wahrscheinlich, dass das Moleculargewicht, selbst von associirenden Körpern, im Gaszustande und in äusserst verdünnter Lösung jemals verschieden sein werden, sodass die gegebenen

Grenzwerthe von $\frac{dp}{dx_1}$ und $\frac{dT}{dx_1}$ wohl immer werden bestätigt gefunden werden, falls man für das Moleculargewicht des zweiten Componenten dasjenige nimmt, was aus dem Gaszustande dafür gefunden wird. Doch liegt die vollständige Discutirung dieser Grenzwerthe in allen möglichen Fällen, sowohl für associirende erste und zweite Componenten, wie für Körper, welche elektrolytische Dissociation zeigen, oder welche chemische Wirkung erleiden, ausserhalb des Rahmens dieser Untersuchungen.

D. Spezielle Curven auf der p, x, T-Fläche.

Aus der Differentialgleichung

$$v_{2 \cdot 1}\, dp = \frac{w_{2 \cdot 1}\, dT}{T} + (x_2 - x_1) \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{p, T} dx_1$$

geht hervor, dass für alle Punkte, für welche $v_{2 \cdot 1} = 0$ ist, die Tangentialebene senkrecht auf der T, x-Ebene steht. Ebenso steht die Tangentialebene senkrecht auf die p, x-Ebene, überall wo $w_{2 \cdot 1} = 0$ ist, und senkrecht auf der p, T-Ebene, wo $\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{p, T} = 0$ ist. Die erstgenannte Punktreihe ist der Ort der kritischen Berührungspunkte, die zweite der Ort der Punkte von maximalem Druck, und die dritte der Ort der Faltenpunkte. Die erste Punktreihe bildet den Uebergang vom unteren zum oberen Blatt; die zweite liegt ganz auf dem oberen Blatt; und die dritte kann sowohl auf dem oberen wie auf dem unteren Blatt liegen. Bei retrograder Cendensation erster Art liegt dieser dritte Ort ganz auf dem oberen Blatte, und hat derselbe, ausser Anfangspunkt und Endpunkt, keine Punkte mit der ersten Reihe gemeinsam. Hätte man für alle Zusammensetzungen retrograde Condensation der zweiten Art, so liegt dieser Ort ganz auf dem unteren Blatte, und hat er gleichfalls keine Punkte mit der ersten Reihe gemeinsam. In den Fällen, wo retrograde Condensation zweiter Art mit derjenigen erster Art abwechselt, und der Ort also vom oberen nach dem unteren Blatt gehen muss oder umgekehrt, schneiden die zwei genannten Orte sich, und müssen ihre Projectionen auf der T, x- und der p, T-Ebene sich berühren. In diesen Fällen ist also

$T_f = T_{tg}$. Alle die drei genannten Orte fangen an und endigen in den kritischen Punkten der Componenten.

Auch für die Punkte, für welche $x_2 = x_1$ ist, steht die Tangentialebene senkrecht auf der p, T-Ebene. In diesem Ort berühren sich die beiden Blätter in einer Curve, welche bei niedriger Temperatur bei demjenigen Werth von x anfängt, welcher $\frac{a_x}{b_x}$ zu einem Minimum oder Maximum macht, und sich langsam nach einer der Seiten der Oberfläche bewegt. Der Punkt, wo dieser Ort die Curve der Faltenpunkte oder der kritischen Berührungspunkte begegnet, ist der Punkt, welcher das Gemisch angiebt, für welche die kritischen Umstände völlig denjenigen eines einheitlichen Stoffes gleich sind. In der Projection auf der p, T-Ebene wird diese Begegnung zugleich eine „Berührung" sein, sodass die ganze scheinbare Contour auf der p, T-Ebene, welche durch zwei Curven gebildet wird, nl. die Curve für welche $x_1 = x_2$ ist, und die Curve der Faltenpunkte, einen continuirlichen Verlauf darbietet.

Eigenschaften, welche die Projection irgend einer dieser Orte besitzt, gehen wiederum aus der Differentialgleichung hervor. So findet man für die scheinbare Contour auf der p, T-Ebene den Werth von $\frac{dp}{dT}$ gleich $\frac{w_{2\cdot 1}}{T v_{2\cdot 1}}$, weil für die Punkte, von welchen diese scheinbare Contour die Projection ist, entweder $x_2 = x_1$, oder $\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{p,T} = 0$ ist. Bestimmt man den Werth von $\frac{w_{2\cdot 1}}{v_{2\cdot 1}}$, dabei beachtend, dass $x_2 = x_1$ ist, so findet man den Werth von $\frac{dp}{dT}$ für die eine Curve dieser scheinbaren Contour; beachtet man überdies, dass für die Faltenpunkte noch $v_2 = v_1$ ist, so findet man $\frac{dp}{dT}$ für die zweite Curve. Da im Begegnungspunkt der ersten Curve mit der zweiten auch für diese erstere $v_2 = v_1$ ist, so muss in diesem Punkte $\frac{dp}{dT}$ für beide Curven gleiche Werthe besitzen.

Um den Werth von $T\frac{dp}{dT}$ zu finden, wenn $x_2 = x_1$ ist, schreiben wir (vergl. den Werth von $w_{2\cdot 1}$, S. 110):

$$T\frac{dp}{dT} = p + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v_1}\right)_T + \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) - (v_2 - v_1)\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v_1}\right)_T}{v_2 - v_1},$$

oder

$$T\frac{dp}{dT} = p + \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{v_2 - v_1}.$$

Beim Begegnungspunkt der beiden Curven, wenn $v_2 = v_1$ ist, wird dieses:

$$T\frac{dp}{dT} = p + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v,$$

woraus folgt, dass im Endpunkt dieser Curven $\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$, eine Eigenschaft, welche für den kritischen Punkt eines einheitlichen Stoffes bekannt ist.

Um den Werth von $T\frac{dp}{dT}$ für die Faltenpunktsreihe zu finden, muss in

$$T\frac{dp}{dT} = p + \frac{\partial \varepsilon}{\partial v} + \frac{(\varepsilon_{2\cdot 1})_v}{v_{2\cdot 1}}$$

für $\frac{(\varepsilon_{2\cdot 1})_v}{v_{2\cdot 1}}$ der Werth substituirt werden, welcher dieser Ausdruck annimmt für $x_2 = x_1$ und $v_2 = v_1$ (siehe S. 103 und 109).

Da für

$$(\varepsilon_{2\cdot 1})_v = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 - (v_2 - v_1)\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial v_1} - (x_2 - x_1)\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial x_1}$$

alsdann gesetzt werden kann:

$$(\varepsilon_{2\cdot 1})_v = \frac{1}{2}\left[(v_2 - v_1)^2\frac{\partial^2 \zeta}{\partial v^2} + 2(v_2 - v_1)(x_2 - x_1)\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v\,\partial x} + \right.$$
$$\left. + (x_2 - x_1)^2\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2}\right],$$

und

$$v_{2\cdot 1} = v_2 - v_1 - (x_2 - x_1)\left(\frac{dv_1}{dx_1}\right)_{p,T} = \frac{(x_2 - x_1)^2}{2}\left(\frac{d^2 v}{dx_1^2}\right)_{p,T},$$

so wird:

$$T\frac{dp}{dT} = p + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_{p,T} + \frac{\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v^2}\left(\frac{dv}{dx}\right)^2_{p,T} + 2\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v\,\partial x}\left(\frac{dv}{dx}\right)_{p,T} + \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2}}{\left(\frac{d^2 v}{dx^2}\right)_{p,T}}.$$

Damit nun in jenem speziellen Punkte, wo die Faltenpunktscurve die Curve der Maximaldrucke ($x_2 = x_1$) be-

gegnet, die Gleichheit von $\frac{dp}{dT}$ existirt, soll der Bruch im zweiten Gliede obiger Gleichung $= 0$ sein. Dieses ist die Folge, nicht vom Nullwerden des Zählers, welcher, wie aus dem früher Erörterten hervorgeht, im Gegentheil immer negativ sein muss, aber vom Unendlichwerden des Nenners. Aus der Gleichung auf S. 119, nl.

$$-\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}\right)^3 \left(\frac{d^2 v}{d x^2}\right)_{p,T} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} \frac{\partial f}{\partial v} - f \frac{\partial^3 \psi}{\partial v^3}$$

geht nl. hervor, dass für einen Faltenpunkt, wo somit $f = 0$ ist,

$$-\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}\right)^2 \left(\frac{d^2 v}{d x^2}\right)_{p,T} = \frac{\partial f}{\partial v}.$$

Der Werth von $\left(\frac{d^2 v}{d x^2}\right)_{p,T}$ hat also in einem Faltenpunkte das entgegengesetzte Vorzeichen von $\frac{\partial f}{\partial v}$. Liegt der Faltenpunkt an der Seite der kleinen Volumen, so ist selbstverständlich $\frac{\partial f}{\partial v}$ negativ und $\left(\frac{d^2 v}{d x^2}\right)_{p,T}$ positiv; und ist der Faltenpunkt an der Seite der grossen Volumen gelegen, so ist $\left(\frac{d^2 v}{d x^2}\right)_{p,T}$ für den Faltenpunkt negativ. Daraus schliessen wir, dass die Curve gleichen Druckes im Faltenpunkt die Binodalcurve umhüllt. Liegt nun der Faltenpunkt weder an der Seite der grossen, noch an der Seite der kleinen Volumen, so ist $\left(\frac{d^2 v}{d x^2}\right)_{p,T} = \infty$. Daraus folgt jedoch noch nicht, dass der betrachtete Bruch $= 0$ ist, denn im Zähler steht $\left(\frac{d v}{d x}\right)_p$, welches alsdann ebenfalls $= \infty$ ist. Schreiben wir jedoch:

$$\frac{\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v^2}\left(\frac{d v}{d x}\right)_p^2 + 2\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v\, \partial x}\left(\frac{d v}{d x}\right)_p + \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2}}{\left(\frac{d^2 v}{d x^2}\right)_p} =$$

$$= \frac{\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v^2} + 2\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v\, \partial x}\left(\frac{d x}{d v}\right)_p + \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2}\left(\frac{d x}{d v}\right)_p^2}{-\left(\frac{d^2 x}{d v^2}\right)_p} \cdot \left(\frac{d x}{d v}\right)_p,$$

so folgt aus dem Nullwerden von $\left(\frac{d x}{d v}\right)_p$ und dem Nullverschieden-

sein von $\left(\frac{d^2 x}{d v^2}\right)_p$, dass der Werth des Bruches im betrachteten Fall thatsächlich $= 0$ ist.

Da im Punkt, in welchem die Falte sich spaltet, bei minimaler kritischer Temperatur $\left(\frac{d^2 v}{d x^2}\right)_{p,T} = 0$ ist (S. 119), so ist $\frac{dp}{dT}$ alsdann $= \infty$.

Aus dem Ausdruck

$$T\frac{dp}{dT} = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v + \frac{\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v^2}\left(\frac{d v}{d x}\right)_p^2 + 2\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v\, \partial x}\left(\frac{d v}{d x}\right)_p + \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2}}{\left(\frac{d^2 v}{d x^2}\right)_{p,T}}$$

geht hervor — beachtend, dass der Zähler negativ ist — dass die Faltenpunktscurve bei redrograder Condensation zweiter Art steiler ansteigt als die Druckcurve für constantes Volum, und umgekehrt bei retrograder Condensation erster Art.

§ 10.

Expliciter Ausdruck für p, als Function von x und T für den Fall, dass eine der Phasen eine verdünnte Gasphase ist.

In einer in den Versl. K. A. v. W. Amsterdam 1891 erschienenen Abhandlung, und von welcher auch eine Uebersetzung in der Zeitschr. f. phys. Chem. 8 aufgenommen ist, habe ich für den Fall, dass eine der Phasen eine verdünnte Gasphase ist, einen Ausdruck für p gegeben, welcher als eine explicite Formel für diese Grösse in ihrer Abhängigkeit von T und von der Zusammensetzung x_1 der Flüssigkeitsphase betrachtet werden kann. Der Werth von p hat dann die nachfolgende Gestalt:

$$p = MRT(1 - x_1)e^{\frac{\mu_{x_1} - x_1\left(\frac{d\mu_{x_1}}{dx_1}\right)_{p,T}}{MRT} - 1} +$$
$$+ MRTx_1 e^{\frac{\mu_{x_1} + (1 - x_1)\left(\frac{d\mu_{x_1}}{dx_1}\right)_{p,T}}{MRT} - 1}.$$

Für $x_1 = 0$ geht p über in p_1 und μ_{x_1} in μ_1; für $x_1 = 1$ werden diese Grössen resp. p_2 und μ_2. Es ist somit:

$$p_1 = MRTe^{\frac{\mu_1}{MRT} - 1}; \quad p_2 = MRTe^{\frac{\mu_2}{MRT} - 1},$$

und folglich auch

$$p = p_1(1-x)e^{\frac{\mu_{x_1} - \mu_1 - x_1\left(\frac{d\mu_{x_1}}{dx_1}\right)_{p,T}}{MRT}} + p_2 x_1 e^{\frac{\mu_{x_1} - \mu_2 + (1-x_1)\left(\frac{d\mu_{x_1}}{dx_1}\right)_{p,T}}{MRT}}.$$

In dieser Formel bezeichnen somit p_1 und p_2 die Sättigungstensionen für die beiden Componenten bei der Temperatur T. Die Grösse μ_x ist $= pv - \int p\,dv$, oder $=$

$$= pv - MRT\log(v - b_x) - \frac{a_x}{v},$$

d. h. gleich der Grösse, welche bei einem einheitlichen Stoffe das thermodynamische Potential dieses Stoffes ist. Bei einem Gemenge verliert dieselbe jedoch die Bedeutung eines Potentials.

Seitdem ist in verschiedener Weise auf experimentellem Wege der Verlauf des Werthes von p für verschiedene Gemische bestimmt, sodass es Anlass giebt, die gegebene Formel an den Ergebnissen des Experimentes zu prüfen.

Je nach dem Verlauf der Function μ_x können diese Druckcurven sehr verschieden sein. Als Beispiel weise ich auf zwei Formen dieser Curven hin, welche in den Versl. K. A. v. W. Amsterdam 1899 mitgetheilt sind: 1. von Hartman bei Gemengen von CH_3Cl und CO_2 und 2. von Cunaeus bei Gemischen von Aceton und Aether. Die von Hartman gezeichnete Curve ist merkwürdig wegen des einfachen Verlaufes von $p = f(x_1)$, welche Curve fast eine Gerade ist, und diejenige von Cunaeus wegen des Umstandes, dass in einer Curve $p = f(x_2)$ ein ausgeprägter Inflexionspunkt auftritt. Wir werden bei der Untersuchung, inwiefern diese Curven der gegebenen Formel sich anpassen, die Gelegenheit haben zu

bemerken, dass diese zwei Formen in gewisser Hinsicht als zwei Grenzfälle betrachtet werden können.

Zur Vereinfachung der Schreibweise der gegebenen Formel werde ich in der Folge statt $\frac{\mu_x}{MRT}$ einfach μ_x schreiben. Ebenso werde ich $\frac{\left(\frac{d\mu_x}{dx}\right)_{p,T}}{MRT}$ mit μ_x' bezeichnen, und ein ähnlicher Ausdruck für den zweiten Differentialquotienten mit μ''_x. Die Werthe dieser Grössen für $x = 0$ und $x = 1$ werden dann resp. sein:

$$\mu_0,\ \mu_0',\ \mu_0'' \text{ und } \mu_1,\ \mu_1',\ \mu_1''.$$

Alsdann kann p dargestellt werden durch die Formel:

$$p = MRT(1-x_1)e^{\mu_{x_1} - x_1\mu'_{x_1} - 1} + MRTx_1 e^{\mu_{x_1} + (1+x_1)\mu'_{x_1} - 1}, \quad (1)$$

oder

$$p = p_1(1-x_1)e^{\mu_{x_1} - \mu_0 - x_1\mu'_{x_1}} + p_2 x_1 e^{\mu_{x_1} - \mu_1 + (1-x_1)\mu'_{x_1}}. \quad (1a)$$

Der Ausdruck von p als Function von x_2 ist im allgemeinen nicht explicit zu geben. Aber man hat bei gleichem Werth von p folgende Beziehung zwischen x_1 und x_2, welche aus der Gleichheit von $\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_{v,T}$ für beide Phasen hervorgeht, nl.

$$\frac{x_1}{1-x_1}e^{\mu'_{x_1}} = \frac{x_2}{1-x_2}. \quad (2)$$

Beachten wir nun, dass bei sehr niedrigen Temperaturen der Werth von μ'_x annäherungsweise $= -\frac{d\frac{a_x}{b_x}}{dx}$ ist, so sind ein paar Grenzfälle bezüglich des Verlaufs der Grösse $\frac{a_x}{b_x}$ anzugeben, und die Formen, welche die Druckcurven in diesen Grenzfällen annehmen werden, werden dann gleichfalls als Grenzformen betrachtet werden dürfen. Dass μ_x' annäherungsweise an $-\frac{d\frac{a_x}{b_x}}{dx}$ gleich gesetzt werden darf, habe ich schon in meiner Moleculartheorie angenommen — und die Folgerungen, welche aus diesem Gleichsetzen daselbst hergeleitet sind, sind seitdem durch die Eigenschaften der Faltenpunkts-

curven für Gemenge, welche eine minimale kritische Temperatur zeigen, in dem Maasse bestätigt worden, dass ich ruhig weitere Folgerungen aus dieser approximativen Gleichsetzung meine herleiten zu dürfen. Erst werde ich jedoch aus den gegebenen Werthen für p andere Gleichungen ableiten, welche von dieser Gleichsetzung unabhängig sind. Schreiben wir:

$$p = MRTe^{\mu_{x_1} - x_1 \mu'_{x_1} - 1}\left[1 - x_1 + x_1 e^{\mu'_{x_1}}\right],$$

so folgt:

$$\left.\begin{aligned}\frac{1}{p}\frac{dp}{dx_1} &= -x_1 \mu''_{x_1} + \frac{(e^{\mu'_{x_1}} - 1) + x_1 e^{\mu'_{x_1}} \mu''_{x_1}}{1 - x_1 + x_1 e^{\mu'_{x_1}}} = \\ &= \frac{(e^{\mu'_{x_1}} - 1)[1 + x_1(1 - x_1)\mu''_{x_1}]}{1 - x_1 + x_1 e^{\mu'_{x_1}}}.\end{aligned}\right\} \quad (3)$$

Dieser letztere Werth coincidirt vollkommen mit dem, welchen man findet, wenn von der strenge richtigen Gleichung

$$v_{2\cdot 1}\frac{dp}{dx_1} = (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{p,T}$$

ausgegangen wird, falls die Werthe von v_1 und $\left(\frac{dv_1}{dx_1}\right)_{p,T}$ gegenüber v_2, das Volum einer molecularen Menge in der Dampfphase, vernachlässigt werden, sodass $v_{2\cdot 1} = v_2$, und $v_2 = \frac{MRT}{p}$ gesetzt wird. Für ζ kann man nl. setzen $\psi + pv$; dann findet man:

$$\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x_1}\right)_{p,T} = MRT \log \frac{x_1}{1 - x_1} + \left(\frac{d\mu}{dx_1}\right)_{p,T}$$

und

$$\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{p,T} = \frac{MRT}{x_1(1 - x_1)} + \left(\frac{d^2 \mu}{dx_1^2}\right)_{p,T}.$$

Nach Elimination von x_2 mittels (2) findet man:

$$\frac{1}{p}\frac{dp}{dx_1} = \frac{x_2 - x_1}{x_1(1 - x_1)}[1 + x_1(1 - x_1)\mu''_{x_1}] = \frac{(e^{\mu'_{x_1}} - 1)[1 + x_1(1 - x_1)\mu''_{x_1}]}{1 - x_1 + x_1 e^{\mu'_{x_1}}}.$$

Die bekannten Folgerungen aus dieser Gleichung sind:

1. $\frac{dp}{dx_1} = 0$, wenn $e^{\mu'_{x_1}} = 1$, d. h. $\mu'_{x_1} = 0$, oder $x_2 = x_1$; und

2. $\frac{dp}{dx_1} = 0$, wenn $1 + x_1(1 - x_1)\mu''_{x_1} = 0$ ist, oder $\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{p, T} = 0$.

Aus

$$\frac{dp}{dx_1} = p\frac{(e^{\mu'_{x_1}} - 1)[1 + x_1(1 - x_1)\mu''_{x_1}]}{1 - x_1 + x_1 e^{\mu'_{x_1}}}$$

leiten wir her:

$$\frac{\frac{d^2 p}{d x_1^2}}{\frac{dp}{dx_1}} = \frac{1}{p}\frac{dp}{dx_1} - \frac{(e^{\mu'_{x_1}} - 1) + x_1 e^{\mu'_{x_1}} \mu''_{x_1}}{1 - x_1 + x_1 e^{\mu'_{x_1}}} + \frac{e^{\mu'_{x_1}}\mu''_{x_1}}{e^{\mu'_{x_1}} - 1} +$$

$$+ \frac{(1 - 2x_1)\mu''_{x_1} + x_1(1 - x_1)\mu'''_{x_1}}{1 + x_1(1 - x_1)\mu''_{x_1}},$$

oder

$$\left.\begin{aligned} \frac{\frac{d^2 p}{d x_1^2}}{\frac{dp}{dx_1}} &= \mu''_{x_1}\left[-x_1 + \frac{e^{\mu'_{x_1}}}{e^{\mu'_{x_1}} - 1} + \frac{1 - 2x_1}{1 + x_1(1 - x_1)\mu''_{x_1}}\right] + \\ &+ \mu_{x_1}'''\frac{x_1(1 - x_1)}{1 + x_1(1 - x_1)\mu''_{x_1}}. \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

Betrachten wir einige specielle Fälle.

a) Sei $e^{\mu'_{x_1}} = 1$ oder $\mu'_{x_1} = 0\,(x_2 = x_1)$, so finden wir:

$$\frac{d^2 p}{d x_1^2} = p\,\mu''_{x_1}[1 + x_1(1 - x_1)\mu''_{x_1}],$$

da alsdann

$$\frac{dp}{dx_1} = p\,(e^{\mu'_{x_1}} - 1)(1 + x_1(1 - x_1)\mu''_{x_1})$$

ist, und somit nur das Glied

$$\mu''_{x_1}\frac{e^{\mu'_{x_1}}}{e^{\mu'_{x_1}} - 1}$$

einen endlichen Werth behält.

Dürfte μ''_{x_1} positiv sein, so ist $\frac{d^2 p}{dx_1^2}$ gleichfalls positiv; in jenem Falle giebt es somit einen Minimaldruck. Aber aus der Gleichsetzung von μ'_{x_1} an

$$-\frac{1}{MRT}\frac{d\frac{a_{x_1}}{b_{x_1}}}{dx_1}$$

geht hervor:

$$\mu_{x_1}'' = -\frac{1}{MRT}\frac{d^2\left(\frac{a_{x_1}}{b_{x_1}}\right)}{dx_1^2}.$$

Wir schliessen demnach, dass es bei sehr niedriger Temperatur einen Minimaldruck für dasjenige Gemenge giebt, für welches $\frac{a_x}{b_x}$ einen Maximalwerth besitzt. Ein derartiges Gemenge ist jedoch noch nicht gefunden, und es ist ernstlich zu bezweifeln, ob dieses bei normalen Stoffen jemals vorkommen wird.

Ist μ''_{x_1} negativ, so ist, so lange $1 + x_1(1 - x_1)\mu_{x_1}''$ positiv ist, $\frac{d^2 p}{dx_1^2}$ negativ. Folglich giebt es alsdann für p einen Maximalwerth für dasjenige Gemenge, welches ein Minimum für $\frac{a_x}{b_x}$ aufweist. Und davon sind zahlreiche Beispiele gefunden. Dürfte μ''_{x_1} so stark negativ sein, dass $1 + x_1(1 - x_1)\mu''_{x_1}$ gleichfalls negativ ist, dann besitzt p wiederum einen Minimalwerth. Dass $1 + x_1(1 - x_1)\mu''_{x_1}$ negativ ist, bedeutet aber, dass $\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{p,T}$ negativ ist, und kann folglich nur bei labilen Phasen vorkommen. Und auch dafür gilt das Gesagte, dass es ernstlich zu bezweifeln ist, ob dieses je bei Gemengen normaler Stoffe der Fall sein kann.

b) Sei $x_1 = 0$, so finden wir:

$$\left(\frac{d^2 p}{d x_1^2}\right)_0 = p_1 \mu_0''(2 e^{\mu'_0} - 1),$$

da alsdann

$$\frac{dp}{dx_1} = p_1 (e^{\mu'_0} - 1)$$

und

$$\frac{\frac{d^2 p}{dx_1^2}}{\frac{dp}{dx_1}} = \mu''_0\left(\frac{e^{\mu'_0}}{e^{\mu'_0} - 1} + 1\right)$$

ist.

Ist also bei $x_1 = 0$ der Druck zunehmend, so hat $\left(\frac{d^2 p}{d x_1^2}\right)_0$

das nämliche Vorzeichen wie μ_0''. (Denn es ist dann $e^{\mu'_0} > 1$, somit $2e^{\mu'_0} - 1$ positiv.) Dürfte auch an der Seite, wo $x_1 = 1$ ist, der Druck zunehmen, so dass es für einen gewissen Werth von x_1 einen Maximaldruck gäbe, so hat über die ganze Curve $p = f(x_1)$ die Grösse $\frac{d^2 p}{d x_1^2}$ das Zeichen von μ_x'', welches alsdann nothwendig negativ ist. Die Voraussetzung, dass

$$\mu''_x = - \frac{1}{MRT} \frac{d^2 \frac{a}{b}}{d x^2}$$

gesetzt werden darf, macht das Zeichen von μ''_x abhängig von

$$- 2 b_1^2 b_2^2 \frac{\frac{a_1}{b_1^2} + \frac{a_2}{b_2^2} - 2 \frac{a_{1 \cdot 2}}{b_1 b_2}}{[b_1(1-x) + b_2 x]^3},$$

wenigstens wenn statt $b_{1 \cdot 2}$ den angenäherten $\frac{b_1 + b_2}{2}$ gesetzt wird. Doch es sei denn auch, dass dieses nicht vollkommen richtig wäre, so ist doch für μ''_x kein Werth zu erwarten, welcher von dem gegebenen Ausdruck viel abweichen wird. Der gegebene Ausdruck macht das Zeichen von μ''_x abhängig von $\frac{a_1}{b_1^2} + \frac{a_1}{b_2^2} - \frac{2 a_{1 \cdot 2}}{b_1 b_2}$, sodass dieses Zeichen über die ganze Curve unveränderlich bleibt.

Dürfte an einer der Seiten der Druck abnehmen, so ist, wenn wir an dieser Seite $x_1 = 0$ setzen, der Werth von $e^{\mu'_0} < 1$. Wir haben dann $\frac{x_2}{x_1} < 1$. Doch erst wenn $\frac{x_2}{x_1} < {}^1/_2$ zufolge der Gleichung (3) wird dann bei $x_1 = 0$ $e^{\mu'_0} < {}^1/_2$), wird das Vorzeichen von $\left(\frac{d^2 p}{d x_1^2}\right)_0$ dem von μ''_0 entgegengesetzt sein.

Wäre an einer der Seiten gerade ein Maximaldruck vorhanden, so ist $e^{\mu'_0} = 1$, und folglich $\left(\frac{d^2 p}{d x_1^2}\right)_0 = p_1 \mu''_0$. Dieses ist entweder ganz oder beinahe der Fall bei den von **Cunaeus** untersuchten Gemengen von Aceton und Aether. An der Aetherseite ist der Druck ein Maximum, und der einfache Verlauf dieser Curve $p = f(x_1)$, bei welcher die Krümmung

stets derart ist, dass $\frac{d^2 p}{d x_1^2} < 0$, geht also unmittelbar aus jener Voraussetzung hervor.

Haben wir in dieser Curve von **Cunaeus** den Fall, dass eines der Gemenge eine minimale kritische Temperatur besitzt, sei es dann auch, dass dieses Gemenge gerade eine der Componenten ist, bei der Curve von **Hartmann** haben wir entweder ganz oder beinahe den Fall, dass μ'_x für alle Werthe von x constant ist, und es somit von einer minimalen kritischen Temperatur keine Rede ist — sogar nicht, wenn wir x weit ausserhalb der Grenzen von $x = 0$ und $x = 1$ annehmen würden. Es ist nicht zu erwarten, dass dieses jemals strenge der Fall sein wird. Erst wenn wir für b_x den angenäherten Werth $b_1 (1 - x) + b_2 x$ setzen, wäre $\frac{a_x}{b_x}$ eine lineare Function von x, falls $\frac{a_1}{b_1^2} + \frac{a_2}{b_2^2} - 2 \frac{a_{1 \cdot 2}}{b_1 b_2} = 0$ ist. Doch selbst, wenn wir diesen angenäherten Werth von b_x nicht einführen, können wir uns wenigstens als Grenzfall einen solchen Werth von $\frac{a_x}{b_x}$ denken, dass derselbe zwischen 0 und 1 wenig von einer Geraden verschieden ist.

Als Grenzfall werden wir somit setzen können $\mu'_x =$ constant. Dann wird:

$$\mu_{x_1} - x_1 \mu'_{x_1} = \mu_0 \text{ und } \mu_{x_1} + (1 - x_1) \mu'_{x_1} = \mu_1,$$

und

$$p = MRT(1 - x_1) e^{\mu_0 - 1} + MRT x_1 e^{\mu_1 - 1},$$

oder

$$p = p_1 (1 - x_1) + p_2 x_1.$$

Folglich ist $p = f(x_1)$ strenge eine Gerade, was **Hartman** bei Gemischen von CO_2 und CH_3Cl annäherungsweise gefunden hat.

Freilich, aus dem Werth, welchen wir für $\frac{d^2 p}{d x_1^2}$ gefunden haben, folgt unmittelbar, wenn wir μ_{x_1}'' und somit auch μ_{x_1}''' fortwährend gleich 0 setzen, dass der Werth dieser Grösse stets $= 0$ ist, und der Druck somit durch eine Gerade wird dargestellt werden müssen.

In diesem speciellen Falle ist es auch möglich $p = f(x_2)$

explicit zu geben. Wir haben nl. folgende Beziehung zwischen x_1 und x_2:

$$\frac{x_2}{1-x_2} = \frac{x_1}{1-x_1} e^{\mu' x_1} = \frac{x_1}{1-x_1} e^{\mu_1 - \mu_0} = \frac{x_1}{1-x_1} \frac{p_2}{p_1},$$

oder

$$1 - x_1 = \frac{1-x_2}{1-x_2+\frac{p_1}{p_2}x_2} \quad \text{und} \quad x_1 = \frac{\frac{p_1}{p_2}x_2}{1-x_2+\frac{p_1}{p_2}x_2}.$$

Durch Substitution dieser Werthe finden wir:

$$p = \frac{p_1 p_2}{p_2(1-x_2)+p_1 x_2}.$$

Die von Hartman gezeichnete Curve $p = f(x_2)$ gleicht einer Hyperbel, aber weicht doch zu bedeutend davon ab, um die Abweichungen Versuchsfehlern zuschreiben zu können. Doch eigentlich sind diese Beobachtungen von Hartman bei zu hoher Temperatur angestellt, um die Dampfphase als eine verdünnte Gasphase betrachten zu dürfen. Insbesondere bei CO_2, wo der Druck sogar grösser als 45 Atmosphären war, müssen die dadurch verursachten Abweichungen ansehnlich gewesen sein. Es wäre interessant, zu untersuchen, ob bei niedrigerer Temperatur (Hartman beobachtete bei 9,5° C.) der Dampfzweig sich mehr zu einer Hyperbel nähert.

Wir können $p = f(x_1)$ für diesen Fall auch schreiben:

$$\frac{1}{p} = \frac{1-x_2}{p_1} + \frac{x_2}{p_2},$$

woraus, da es hier Gasphasen gilt, hervorgeht:

$$v = v_1(1-x_2) + v_2 x_2.$$

Nimmt man also eine beliebige Menge des gesättigten Dampfes des ersten Stoffes, nebst einer beliebigen Menge des gesättigten Dampfes des zweiten Stoffes, und lässt dieselben in einem Volum, welches die Summe der beiden Volumen ist, sich miteinander vermischen, so ist das Gemenge wiederum gesättigter Dampf. Dieses Ergebniss weicht durchaus ab von dem, was das Dalton'sche Gesetz als Regel für gesättigte Dämpfe giebt. Aber diese Dalton'sche Regel kann auch nur dann als Annäherung gelten, wenn die Flüssigkeit, welche sich

bei Condensation bilden würde, als ungemischte Flüssigkeit zu betrachten ist.

Nehmen wir die Temperatur veränderlich, so finden wir für den oben betrachteten Fall:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{x_1} = (1 - x_1)\frac{dp_1}{dT} + x_1\frac{dp_2}{dT}.$$

Mittelst der Beziehung

$$\frac{x_2}{1 - x_2} = \frac{x_1}{1 - x_1}\cdot\frac{p_2}{p_1}$$

reduzieren wir dieses zu

$$\frac{1}{p}\left(\frac{dp}{dT}\right)_{x_1} = (1 - x_2)\frac{1}{p_1}\frac{dp_1}{dT} + x_2\frac{1}{p_2}\frac{dp_2}{dT}.$$

Vergleichen wir die letztere Gleichung mit dem Werth von $\frac{1}{p}\left(\frac{dp}{dT}\right)_{x_1}$, wie derselbe aus der allgemeinen Differentialgleichung hervorgeht, falls eine der Phasen eine Gasphase ist, so finden wir, indem wir die latenten Verdampfungswärmen der Componenten mit r_1 und r_2 bezeichnen:

$$w_{2\cdot 1} = M_1 r_1 (1 - x_2) + M_2 r_2 x_2.$$

Hieraus ergiebt sich, dass die Voraussetzungen, welche für den behandelten Fall angenommen sind, auch verlangen, dass die freiwerdende Wärme, wenn eine moleculare Menge der Dampfphase in die koexistirende Flüssigkeit übergeht, nur durch die Condensation hervorgerufen wird, und nicht durch positive oder negative Verdünnungswärme geändert wird.

Gleicher Weise finden wir für die zweite Phase:

$$\frac{1}{p}\left(\frac{dp}{dT}\right)_{x_2} = (1 - x_1)\frac{1}{p_1}\frac{dp_1}{dT} + x_1\frac{1}{p_2}\frac{dp_2}{dT},$$

oder

$$-w_{1\,2} = M_1 r_1 (1 - x_1) + M_2 r_2 x_1.$$

Inwiefern auch bei Gemengen normaler Stoffe eine positive oder negative Verdünnungswärme existirt, und inwiefern ihr Betrag einigermassen mit der latenten Verdampfungswärme bei niedrigeren Temperaturen in Vergleich treten kann, ist noch niemals der Gegenstand einer Untersuchung gewesen. Man ist nicht berechtigt, aus dem Betrag, welcher dafür bei Gemengen anormaler Stoffe gefunden ist, zu einem Betrage gleicher Ordnung bei normalen Stoffen zu schliessen.

Bekanntlich hat Daniel Berthelot die Beziehung $a_{1 \cdot 2}^2 = a_1 a_2$ gegeben. Ich habe früher diese Meinung bestritten, zunächst weil der Grund, welcher angeführt wurde, um auf diese Beziehung zu schliessen, mir unrichtig erschien — sowie derselbe mir noch jetzt unrichtig erscheint — aber in zweiter Linie, weil die grosse Verschiedenartigkeit, welche die kritischen Erscheinungen von Gemengen zeigen, mir streitig erschienen mit der Annnhme einer solchen festen Beziehung zwischen $a_{1 \cdot 2}$, a_1 und a_2. Seitdem ich einen grossen Theil der Complicationen, welche Gemenge zeigen, der Anomalie der Componenten selbst habe zuschreiben gelernt, ist ein grosser Theil der Beschwerden, welche ich gegen die Beziehung $a_{1 \cdot 2} = \sqrt{a_1 a_2}$ hegte, hinweggefallen — und jedenfalls erachte ich es wünschenswerth, bei jeder Erscheinung die Möglichkeit, dass diese Beziehung erfüllt sein könnte, ins Auge zu fassen. Beachten wir dieses auch in diesem Falle, so wird die Bedingung, dass $\frac{a_x}{b_x}$ eine lineare Function von x sei, wenigstens annäherungsweise, die nachfolgende:

$$\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} = 0,$$

oder die kritischen Drucke der Componenten sind einander gleich. Nun ist es in der That bemerkenswerth, dass bei dem Gemenge von Hartman, wobei die kritischen Temperaturen fast im Verhältniss von 3 zu 4 stehen, die kritischen Drucke relativ wenig verschieden sind — nl. der von $CO_2 = 73$ Atm. und der von $CH_3Cl = 65$ à 66 Atm. Der Bedingung, dass die kritischen Drucke der Componenten gleich sind, wird genügt, wenn $T_{k_2} = T_{k_1} \frac{b_2}{b_1}$, d. h. wenn die kritischen Temperaturen den Molecülgrössen proportional sind. Und sei es auch, dass diese Bedingung bei CO_2 und CH_3Cl nicht vollkommen erfüllt ist, dann doch sicherlich in unvergleichlich viel höherem Maasse als bei den andern untersuchten Gemengen, wobei oft der Stoff mit dem kleinsten Molecül die höchste kritische Temperatur besitzt. So ist auch bei Aceton und Aether die kritische Temperatur von Aether niedriger als diejenige von Aceton, während die Molecülgrösse von Aether diejenige von Aceton übertrifft. Bei Aceton und Aether ist folglich die Bedingung

$\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} = \frac{\sqrt{a_2}}{b_2}$ gewiss nicht erfüllt, und damit hängt die grosse Verschiedenheit der von Cunaeus bestimmten Curve, mit der von Hartman verglichen, zusammen.[1])

Wir haben uns im Vorhergehenden hauptsächlich mit der Verschiedenheit im Verlauf der Curven $p = f(x_1)$ für Gemische beschäftigt. Beachten wir jedoch auch $p = f(x_2)$. Da, sobald μ'_{x_1} von x abhängig ist, die Elimination von x_1 aus der Gleichung

$$\frac{x_1}{1-x_1} e^{\mu'_{x_1}} = \frac{x_2}{1-x_2}$$

nicht möglich ist, so kann p im Allgemeinen nicht explicit in x_2 ausgedrückt werden. Dennoch können wir Formeln für $\frac{dp}{dx_2}$ und $\frac{d^2p}{dx_2^2}$ herleiten, welche zur Beurtheilung der verschiedenen Gestalten dieser Curven von Bedeutung sind.

Aus den zwei strenge richtigen Beziehungen:

$$v_{2 \cdot 1}\, dp = (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{p,T} dx_1$$

und

$$v_{1 \cdot 2}\, dp = (x_1 - x_2)\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_2^2}\right)_{p,T} dx_2$$

folgt, falls die zweite Phase eine verdünnte Gasphase ist, und somit $v_{2 \cdot 1} = v_2$ und $v_{1 \cdot 2} = -v_2$ gesetzt werden kann:

$$\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{p,T} dx_1 = \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_2^2}\right)_{p,T} dx_2,$$

oder

$$\frac{dx_1}{x_1(1-x_1)}\left[1 + x_1(1-x_1)\mu''_{x_1}\right] = \frac{dx_2}{x_2(1-x_2)}.$$

Solange die zweite Phase die Gasgesetze in genügender Weise folgt, vereinfacht sich das zweite Glied zu der hier gegebenen Gestalt.

Mit Hülfe dieser Beziehung zwischen dx_1 und dx_2, und der Beziehung

$$\frac{x_2}{1-x_2} = \frac{x_1}{1-x_1} e^{\mu'_{x_1}}$$

findet man:

---

[1]) Der von Quint bei Gemengen von ClH und C_2H_6 berechnete Werth von $a_{1 \cdot 2}$ genügt jedoch der Beziehung $a_{1 \cdot 2} = \sqrt{a_1 a_2}$ nicht.

$$\frac{1}{p}\frac{dp}{dx_2} = \frac{1}{p}\frac{dp}{dx_1}\frac{dx_1}{dx_2} = (1 - e^{-\mu'_{x_1}})(1 - x_1 + x_1 e^{\mu'_{x_1}}),$$

oder

$$\frac{dp}{dx_2} = p(1 - e^{-\mu'_{x_1}})(1 - x_1 + x_1 e^{\mu'_{x_1}}).$$

Aus diesem Ausdruck ergiebt sich, dass p als Function von x_2 nur dann ein Maximum oder Minimum besitzt, wenn $e^{\mu_{x_1}} = 1$ ist. Die zwei übrigen Werthe von x, welche p als Function von x_1, bei Gegenwart einer Längsfalte, im labilen Gebiet zu einem Maximum oder Minimum machen könnten, machen dieses nicht p, als Function von x_2 betrachtet. Für die Werthe von x_2, welche denjenigen Werthen von x_1 entsprechen, welche $1 + x_1(1 - x_1)\mu''_{x_1} = 0$ machen würden, besitzt — wie schon in der Moleculartheorie gezeigt ist — die Curve $p = f(x_2)$ zwei Rückkehrpunkte.

Zur Bestimmung von $\frac{d^2 p}{dx_2^2}$ differentiiren wir den Logarithmus der letzteren Gleichung, wodurch wir finden:

$$\frac{\frac{d^2 p}{dx_2^2}}{\frac{dp}{dx_2}} = \frac{dx_1}{dx_2}\left[\frac{1}{p}\frac{dp}{dx_1} + \frac{(e^{\mu'_{x_1}} - 1) + x_1 e^{\mu'_{x_1}}\mu''_{x_1}}{1 - x_1 + x_1 e^{\mu'_{x_1}}} + \frac{e^{-\mu'_{x_1}}\mu''_{x_1}}{1 - e^{-\mu'_{x_1}}}\right],$$

oder

$$\frac{d^2 p}{dx_2^2} = \frac{dp}{dx_2}\frac{dx_1}{dx_2}\left[\frac{2(e^{\mu'_{x_1}} - 1)}{1 - x_1 + x_1 e^{\mu'_{x_1}}} + \mu''_{x_1}\left[\frac{2x_1 e^{\mu_{x_1}}}{1 - x_1 + x_1 e^{\mu'_{x_1}}} - x_1 + \frac{1}{e^{\mu_{x_1}} - 1}\right]\right].$$

Specialfälle sind:

a) Sei $1 + x_1(1 - x_1)\mu''_{x_1} = 0$, so ist $\frac{d^2 p}{dx_2^2} = \infty$, da $\frac{dx_1}{dx_2}$ in diesem Fall $= \infty$ ist. Schon vorher haben wir bemerkt, dass in den diesen Werthen von x_1 entsprechenden Punkten die Curve $p = f(x_1)$ Umkehrpunkte zeigt.

b) Sei $\mu'_{x_1} = 0$, so ist

$$\frac{d^2 p}{dx_2^2} = p\frac{\mu''_{x_1}}{1 + x_1(1 - x_1)\mu''_{x_1}}.$$

Vergleichen wir diesen Werth mit $\frac{d^2 p}{dx_1^2}$, so ergiebt sich, dass die beiden Curven $p = f(x_1)$ und $p = f(x_2)$ in dem Punkte,

in welchem sie sich berühren, an der nämlichen Seite der Tangente gelegen sind. Aber die Krümmungen sind ungleich ausser in dem Falle, dass für einen solchen Punkt $x_1 = 0$ ist, wie beim Gemenge von Aceton und Aether wenigstens approximativ an der Aetherseite der Fall ist.

c) Sei $x_1 = 0$, so ist

$$\left(\frac{d^2 p}{d x_2^2}\right)_0 = p_1 \frac{2(e^{\mu'_0} - 1)^2 + \mu''_0}{(e^{\mu'_0})^2}.$$

Diese Gleichung lehrt, dass $\left(\frac{d^2 p}{d x_2^2}\right)_0$ nur ausnahmsweise negativ sein wird. Nur bei negativem Werth von μ''_0; und auch dann nur, wenn der Werth von $(e^{\mu'_0} - 1)^2$ kleiner ist als

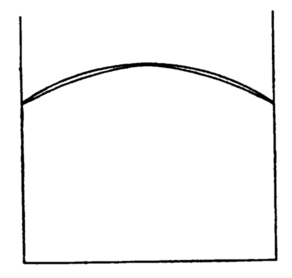


Fig. 14.

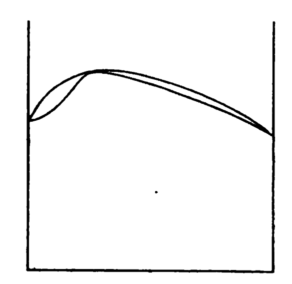


Fig. 15.

der Absolutwerth von μ''_0. Dennoch kann dieses, und das an beiden Seiten, bei Gemischen mit Maximaldruck vorkommen. In den nachfolgenden drei Figuren sind die Curven $p = f(x_1)$ und $p = f(x_2)$, welche alsdann vorkommen können, gezeichnet.

In Fig. 14 ist eine Curve gezeichnet, bei welcher der Maximaldruck nur wenig grösser ist als Anfangs- und Enddruck, und wobei also sogar an den Seiten $e^{\mu'_0} - 1$ einen geringen Werth besitzt. Da bei einem Maximaldruck die Grösse μ'' negativ ist, so kann somit $\left(\frac{d^2 p}{d x_2^2}\right)_0$ an beiden Seiten negativ sein.

In Fig. 15 ist dieses nur an einer Seite der Fall, während in Fig. 16 der Werth von $e^{\mu'_0} - 1$ gross genug vorausgesetzt ist, um $\frac{d^2 p}{d x_2^2}$ an beiden Seiten positiv ausfallen zu lassen.

Die von Cunaeus nach Anlass seiner Untersuchung über Aceton und Aether gezeichnete Curve muss folglich betrachtet werden entweder als die linke, oder als die rechte Hälfte von Fig. 16, und der Inflexionspunkt, welchen er gefunden hat, war also in der That zu erwarten, da an der Seite des Acetons der Werth von

$$e^{\mu'_0} - 1 = \left(\frac{x_2 - x_1}{x_1}\right)_0$$

ziemlich gross ist, nl. $> 3{,}5$.

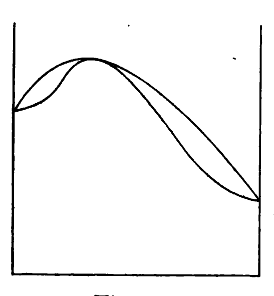


Fig. 16.

Aus dem Werth von x_1 und x_2, wobei der Inflexionspunkt gefunden ist, kann mit Hülfe der für $\frac{d^2 p}{d x_2^2}$ gefundenen Formel der Werth von μ''_{x_1} gefunden werden. Wir haben dazu den Factor von $\frac{dp}{dx_2}\frac{dx_1}{dx_2}$ gleich 0 zu setzen. Dieser Factor kann, wenn wir statt $e^{\mu'_{x_1}}$ den Werth $\frac{x_2}{1-x_2}\frac{1-x_1}{x_1}$ einsetzen, folgendermaassen geschrieben werden:

$$\frac{1}{x_2 - x_1}\left[2\,\frac{(x_2 - x_1)^2}{x_1(1-x_1)} + \mu''_{x_1}\left[2(x_2 - x_1)^2 + x_1(1 - x_1)\right]\right].$$

Hieraus finden wir für den Inflexionspunkt:

$$-\mu''_{x_1} = \frac{2\,\dfrac{(x_2 - x_1)^2}{x_1(1-x_1)}}{2(x_2 - x_1)^2 + x_1(1-x_1)}.$$

Da wir bei den Versuchen von Cunaeus von den Werthen von x_1 und x_2 für den Inflexionspunkt nicht vollkommen gewiss sind[1]), so wird also der Zahlenwert von $-\mu''_{x_1}$ nicht mit Genauigkeit gefunden werden können. Setzt man $x_1 = \frac{1}{2}$ und

---

[1]) Bei der Bestimmung der Zusammensetzung der Dampfphase mittelst der Bestimmung des Refractionsvermögens hat der Umstand, dass die Glasplatten von einer condensirten Schicht bedeckt werden, wahrscheinlich einen Einfluss, gross genug, um die gefundenen Werthe von x_2 merklich zu modificiren.

$x_2 = \frac{2}{3}$, so findet man $-\mu''_{x_1} = \frac{8}{11}$. Setzt man $x_1 = 0{,}45$ und $x_2 = 0{,}65$, so findet man $-\mu''_{x_1}$ etwas kleiner als 1.

Aus den Eigenschaften der Druckcurven für Gemenge von Aceton und Aether bei niedrigen Temperaturen sind wir im Stande, den Verlauf der kritischen Curven für diese Gemenge vorauszusagen. Denken wir uns die kritische Curve, sei es die Faltenpunktscurve, sei es die Berührungspunktscurve von ClH und C_2H_6, und nehmen wir davon die obere Hälfte, nl. denjenigen Theil, welcher oberhalb der Minimal-Temperatur belegen ist, dann wird diese Minimal-Temperatur, der kritische Punkt von Aether, der Anfangspunkt sein. Es giebt somit Anlass zu der Erwartung, dass Gemische von Aether, in welchen relativ wenig Aceton gelöst ist, retrograde Condensation 2. Art zeigen werden. Aber auch bei diesen kritischen Curven ist es zu erwarten, dass dieselben so wenig von einander verschieden sein werden, dass die retrograde Condensation nur mit Mühe wird zu beobachten sein[1]).

Schreiben wir den Werh von $\frac{d^2 p}{d x_2^2}$ noch in die folgende Form:

$$\frac{d^2 p}{d x_2^2} = p \left\{\frac{x_1(1-x_1)}{x_2(1-x_2)}\right\}^2 \left[2\left(\frac{x_2 - x_1}{x_1(1-x_1)}\right)^2 + \frac{\mu''_{x_1}}{1 + x_1(1-x_1)\mu''_{x_1}}\right]$$

Dieser Ausdruck setzt uns in den Stand, über die Krümmung des Dampfzweiges zu schliessen, wenn derselbe durch das Vorhandensein einer Längsfalte, welche den Flüssigkeitszweig schneidet, einen labilen Theil besitzt.[2]) Für diesen labilen Theil ist

---

[1]) Bemerken wir an dieser Stelle, dass die Regel, welche Kuenen dazu geführt hat, retrograde Condensation 2. Art zu finden, nicht vollkommen richtig ist. Kuenen meinte, dass retrograde Condensation 2. Art gesucht werden müsste bei Gemengen von Stoffen, von welchen derjenige mit der höchsten kritischen Temperatur auch bei gleichen Temperaturen die höchste Dampfspannung besitzt. Betrachten wir eine Faltenpunktscurve, welche gerade bei der minimalen kritischen Temperatur, und also gerade mit retrograder Condensation 2. Art anfangen würde, dann ist der Dampfdruck desjenigen Componenten, welcher die höchste kritische Temperatur besitzt, kleiner als der des anderen Componenten. Und dieses desto mehr in dem Maasse als der Werth von T_{k_2} den von T_{k_1} übertrifft.

[2]) Wir benutzen hier diesen Ausdruck „labiler Theil", um anzudeuten, dass die dadurch bezeichneten Phasen nur mit labilen würden koexistiren können. An sich betrachtet sind diese Phasen stabil.

$$1 + x_1 (1 - x_1) \mu''_{x_1} < 0,$$

und haben μ''_{x_1} und $1 + x_1 (1 - x_1) \mu''_{x_1}$ das gleiche Vorzeichen. Für diesen labilen Theil des Dampfzweiges ist folglich $\frac{d^2 p}{d x_2^2} > 0$. Denken wir uns zwei Werthe von x_1, sehr wenig von demjenigen verschieden, welcher $1 + x_1 (1 - x_1) \mu''_{x_1} = 0$ macht, und an beiden Seiten desselben gewählt, so hat $1 + x_1 (1 - x_1) \mu''_{x_1}$ entweder einen sehr geringen positiven Werth, oder einen sehr geringen negativen Werth, und folglich

$$\frac{\mu''_{x_1}}{1 + x_1 (1 - x_1) \mu''_{x_1}}$$

entweder einen sehr grossen positiven, oder einen sehr grossen negativen Werth. Dieses veranlasst uns zu der Schlussfolgerung, dass das Zeichen von $\frac{d^2 p}{d x_2^2}$ wechselt bei denjenigen Werthen von x_2, welche Werthen von x_1 entsprechen, bei welchen der Flüssigkeitszweig in das labile Gebiet hineintritt oder es verlässt.

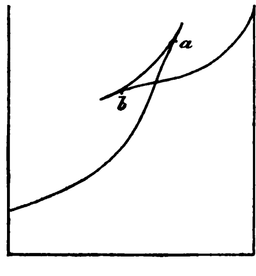
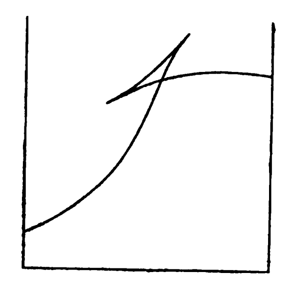


Fig. 17.


Fig. 18.

An den Endpunkten des labilen Theils des Dampfzweiges giebt es somit Umkehrpunkte. Folglich endigen die beiden stabilen Theile des Dampfzweiges mit einem negativen Werth von $\frac{d^2 p}{d x_2^2}$. Da der Dampfzweig meistentheils bei $x = 0$ und $x = 1$ einen positiven Werth von $\frac{d^2 p}{d x_2^2}$ besitzt, so giebt es folglich auch fast immer zwei Punkte, wo $\frac{d^2 p}{d x_2^2} = 0$ sein wird. Wahrscheinlich liegen diese Punkte immer den Umkehrpunkten nahe. Die vorstehende Fig. 17 giebt eine diesen Forderungen entsprechende Gestalt des Dampfzweiges an.

Dürfte der Dampfzweig vor seinem Endpunkt noch ein Maximum aufweisen, so ist der zweite Inflexionspunkt (b) unnöthig und wird Fig. 18 die Gestalt darstellen. Diese letztere Figur giebt den Dampfzweig an von Gemengen von Phenol und Wasser unterhalb der kritischen Mischungstemperatur.

Wenn die zweite Phase eine verdünnte Gasphase ist, von welcher p den Druck angiebt, so ist $p(1-x_2)$ der Partialdruck des ersten Componenten und $p\,x_2$ der des zweiten Componenten. Der Werth dieser Grössen ist gegeben durch

$$p(1-x_2) = MRT(1-x_1)\,e^{\mu_{x_1} - x_1\mu'_{x_1} - 1}$$

und

$$p\,x_2 = MRT x_1\,e^{\mu_{x_1} + (1-x_1)\mu'_{x_1} - 1},$$

oder

$$p(1-x_2) = p_1(1-x_1)\,e^{\mu_{x_1} - \mu_0 - x_1\mu'_{x_1}}$$

und

$$p\,x_2 = p_1 x_1\,e^{\mu_{x_1} - \mu_1 + (1-x_1)\mu'_{x_1}}.$$

Wir leiten hieraus her:

$$\left.\begin{aligned}\frac{d[p(1-x_2)]}{dx_1} &= -p\frac{1-x_2}{1-x_1}[1 + x_1(1-x_1)\mu''_{x_1}]\\ \frac{d(p\,x_2)}{dx_1} &= p\frac{x_2}{x_1}[1 + x_1(1-x_1)\mu''_{x_1}]\end{aligned}\right\},$$

und

$$\left.\begin{aligned}\frac{d^2[p(1-x_2)]}{dx_1^2} &= p\frac{1-x_2}{1-x_1}\Big[x_1\mu''_{x_1}\big(1 + x_1(1-x_1)\mu''_{x_1}\big) - \\ &\qquad - \frac{d[1 + x_1(1-x_1)\mu''_{x_1}]}{dx_1}\Big]\\ \frac{d^2(p\,x_2)}{dx_1^2} &= p\frac{x_2}{x_1}\Big[(1-x_1)\mu''_{x_1}\big(1 + x_1(1-x_1)\mu''_{x_1}\big)\Big] + \\ &\qquad + \frac{d[1 + x_1(1-x_1)\mu''_{x_1}]}{dx_1}\end{aligned}\right\}.$$

Durch Addirung der zwei letzteren Gleichungen finden wir:

$$\frac{1}{p}\frac{d^2p}{dx_1^2} = \mu''_{x_1}[1 + x_1(1-x_1)\mu''_{x_1}]\left[\frac{x_2(1-x_2)}{x_1(1-x_1)} + \frac{(x_2-x_1)^2}{x_1(1-x_1)}\right] + $$
$$+ \frac{x_2 - x_1}{x_1(1-x_1)}\frac{d[1 + x_1(1-x_1)\mu''_{x_1}]}{dx_1},$$

ein Ausdruck, zu welchem auch der auf S. 150 gegebene zurückzubringen ist.

Aus den Werthen der ersten Differentialquotienten folgern wir, dass bei Stoffen, welche vollkommen mischbar sind, der Partialdruck eines Componenten, bei Ersetzung durch den zweiten Component, abnimmt. Daraus geht hervor, dass der Totaldruck kleiner ausfallen muss als die Summe der Tensionen der einzelnen Componenten. Dürfte $1 + x_1 (1 - x_1) \mu''_{x_1}$ negativ sein, so nimmt der Partialdruck eines Componenten im Gegentheil zu bei Ersetzung durch den zweiten Componenten. Alsdann drängt sich die Frage hervor — welche jedoch ohne die Kenntniss der Eigenschaften der Function μ nicht beantwortet werden kann — ob der Partialdruck nicht wieder so hoch ansteigen kann, dass derselbe den Anfangswerth übertrifft.

§ 11.

Eine angenäherte Regel für den Verlauf der Faltenpunktscurve.

Wiederholt haben wir bemerkt, dass wenn ein Gemisch sich, sei es im Zustande des kritischen Berührungspunktes, sei es in dem des Faltenpunktes, befindet, der Zustand von den kritischen Umständen eines einfachen Körpers verschieden ist. Für einen einheitlichen Körper ist im kritischen Zustande $\frac{dp}{dv}$ und $\frac{d^2p}{dv^2} = 0$, während für ein Gemenge diese Grössen von 0 verschieden sind, nl. $\frac{dp}{dv}$ negativ und $\frac{d^2p}{dv^2}$ wahrscheinlich positiv oder negativ. Bestimmt man also für jeden Werth von x den Werth von p und T für den Punkt, in welchem die beiden Inflexionspunkte einer ψ-Curve zusammenfallen, so hat man die Elemente für einen Ort, welcher weder die Faltenpunktscurve, noch die Curve der kritischen Berührungspunkte ist. Der so bestimmte Ort wäre die Curve der kritischen Punkte, wenn man das Gemenge wie ein einheitlicher Stoff betrachten könnte. Derselbe fängt an und endigt in den kritischen Punkten der Componenten, doch liegt im Uebrigen innerhalb der p, x, T-Fläche. Nur in einem einzigen Fall kann er noch

einen anderen Punkt mit dieser Oberfläche gemeinsam haben, nl. wenn es einen Werth von x giebt, für welchen das Gemisch sich wie ein einheitlicher Stoff verhält; und in diesem Punkte muss er die Faltenpunktscurve und die Curve der kritischen Berührungspunkte berühren. Und da in diesem Falle die beiden Blätter der p, x, T-Fläche einander sehr nahe sind, d. h. jedes Gemisch sich nur wenig von einem einheitlichen Stoff verschieden verhält, so kann erwartet werden, dass der Ort der zusammenfallenden Inflexionspunkte angenähert den Verlauf der Faltenpunktscurve angeben wird. Natürlich wird, wenn die Blätter stark auseinander weichen, wie bei CO_2 und H_2 der Fall ist, und im Allgemeinen der Fall sein wird, wenn die kritischen Temperaturen der Componenten bedeutend verschieden sind, nicht mehr von Annäherung die Rede sein.

In einer Mittheilung[1]) habe ich die Beziehung zwischen p und T für diesen Ort der koincidirenden Inflexionspunkte hergeleitet, und alle möglichen Gestalten, welche derselbe annehmen könnte, gezeichnet. Durch Elimination von x aus $T = \frac{8}{27} \frac{a_x}{b_x} \frac{1}{R}$ und $p = \frac{1}{27} \frac{a_x}{b_x^2}$, erhält man eine Gleichung, in welcher dann, ausser p und T, als Parameter die Grössen a_1, b_1, $a_{1 \cdot 2}$, $b_{1 \cdot 2}$, a_2 und b_2 erscheinen — und dadurch, dass man zwischen diesen Parametern alle möglichen Relationen voraussetzt, erhält man alle möglichen Gestalten, welche dieser Ort zeigen kann. Zur Vereinfachung der Rechnungen war dabei für $b_{1 \cdot 2}$ immer der Werth $\frac{b_1 + b_2}{2}$ angenommen. Ich werde diese Berechnungen hier nicht wiederholen, da wir ja nur in einem speciellen Fall von einem gehörigen Anschluss an dem Verlauf der Faltenpunktscurve gewiss sind, und auch weil die Untersuchung, ob in diesem Specialfall Anschluss besteht, ohne Elimination von x zwischen den gegebenen Werthen von T und p stattfinden kann.

Mit einfachen Beispielen werde ich zeigen, dass der Verlauf der Faltenpunktscurve, von Kuenen experimentell für Gemische von N_2O und C_2H_6 bestimmt, sich den Folge-

[1]) Versl. K. A. v. W. Amsterdam Nov. 1897, und Arch. Neerl. (2) 2.

rungen nahe anschliesst, welche aus $\frac{T}{273} = \frac{8}{27}\frac{a_x}{b_x}$ und $p = \frac{1}{27}\frac{a_x}{b_x^2}$ herzuleiten sind.

Aus diesen Werthen von T und p geht hervor $\frac{T}{p} = 8 \times 273\, b_x$.

Trägt man auf einer horizontalen Axe den Werth von T auf (der Ursprung im absoluten Nullpunkt gedacht) und nennt man φ den Winkel, welchen der Radiusvector aus dem Ursprung nach einem Punkt der Faltenpunktscurve mit der T-Axe macht, so findet man die Beziehung

$$\cot \varphi = 8 \times 273\, b_x.$$

Wählt man den Ausdruck Beimischung (x) für den Körper mit dem grössten Molecül, so besagt diese Beziehung, dass φ regelmässig abnehmen wird, wenn x zunimmt. So ist für die Faltenpunktscurve von N_2O und C_2H_6, und ebenso für die von ClH und C_2H_6, der Werth von φ am grössten für N_2O oder ClH (kleinstes Molecül), und am kleinsten für C_2H_6 (grösster b-Werth), während dieser Winkel sich mit x continuirlich ändert, und niemals ein Minimum oder Maximum zeigt. Die Beziehung zwischen $\cot \varphi$ und x kann schärfer angegeben werden. Nach unserer Theorie ist

$$b_x = b_1(1-x)^2 + b_2 x^2 + 2\, b_{1 \cdot 2}\, x(1-x) = b_1(1-x) + \\ + b_2 x - (b_1 + b_2 - 2\, b_{1 \cdot 2})\, x(1-x).$$

Wäre $b_1 + b_2 - 2 b_{1 \cdot 2}$ gleich 0, oder vernachlässigbar, so ist $\cot \varphi$ linear von x abhängig — und es wird gelten:

$$\frac{T}{p} = \frac{T_1}{p_1}(1-x) + \frac{T_2}{p_2}\, x.$$

Mit $T_1 = 309$, $p_1 = 72 (N_2O)$; $T_2 = 305$ und $p_2 = 48{,}5\, (C_2H_6)$ wird diese Gleichung:

$$\frac{T}{p} = 4{,}29\,(1-x) + 6{,}29\, x.$$

In der nachfolgenden Tabelle sind hinter den Werthen von x aus den Beobachtungen, die berechneten und die beobachteten Werthe von $\frac{T}{p}$ geschrieben.

x	$N_2O + C_2H_6$ $\frac{T}{p}$ berechnet	$\frac{T}{p}$ beobachtet
0,76	5,81	5,72
0,55	5,39	5,34
0,43	5,15	5,12
0,18	4,75	4,91

Ich habe mich nicht bemüht, zu untersuchen, ob eine Function zweiten Grades für b_x den Anschluss noch verbessern würde, weil ein vollkommener Anschluss nicht erwartet werden kann — und weil in diesem Falle, wo b_2 nur wenige Male grösser ist als b_1, nl. 1,46 Mal, die Grösse $b_1 + b_2 - 2\,b_{1 \cdot 2}$ nur gering gewesen sein kann.

Da die Richtung, in welcher für einen bestimmten Werth von x ein Punkt der Faltenpunktscurve ausgesetzt werden muss, als zusammenfallend angesehen werden kann mit der Richtung, in welcher ein Punkt der als Annäherung gegebenen Curve auszusetzen ist — so ist noch allein für einen Absciss, z. B. T, das angenäherte Zusammenfallen zu zeigen, um zu der Koincidenz der Curven selber zu schliessen. Schreiben wir:

$$\frac{T}{273}\frac{8}{27} = \frac{a_1}{b_1}(1-x) + \frac{a_2}{b_2}x - b_2\left(\frac{a_1}{b_1^2} + \frac{a_2}{b_2^2} - \frac{2\,a_{1\cdot 2}}{b_1 b_2}\right)\frac{x(1-x)}{1 - x + \frac{b_2}{b_1}x},$$

oder

$$T = T_1(1-x) + T_2 x - A\frac{x(1-x)}{1-x+mx}.$$

Im Falle von N_2O und C_2H_6 ist $m = 1,46$, und da T ein Minimum besitzen muss, so ist A eine positive Grösse. Daraus finden wir:

$$\frac{dT}{dx} = (T_2 - T_1) - A\frac{(1-x)^2 - mx^2}{(1-x+mx)^2}.$$

Setzen wir $\frac{dT}{dx} = 0$, so wird die Beobachtung des Werthes von x, für welchen T ein Minimum ist, uns in den Stand setzen, A zu berechnen.

Aus dem Ausdruck

$$T_1 - T_2 = A\frac{mx^2 - (1-x)^2}{(1-x+mx)^2}$$

folgern wir, in Bezug auf den Werth von x, für welchen T Minimum ist, dass derselbe, wenn $T_1 > T_2$ ist, derart sein muss, dass

$$x\sqrt{m} > 1 - x,$$

oder

$$x > \frac{1}{1 + \sqrt{m}},$$

und dass bei dem geringen Werth von $T_1 - T_2$, nur 4^0, x nur wenig grösser als $\frac{1}{1 + \sqrt{m}}$ sein wird. Kuenen findet für x den Werth 0,5, während $\frac{1}{1 + \sqrt{m}} = 0{,}45$ ist. Beim Gemenge von ClH und C_2H_6, von Quint untersucht, wobei $T_1 - T_2$ circa 20^0 beträgt, steigt x zu 0,62.

Ich lasse hier für die Werthe von x, welche Kuenen beobachtet hat, die berechneten und beobachteten Werthe von T folgen. Für die Berechnung wurde benutzt die Gleichung

$$T = 309\,(1 - x) + 305\,x - 40\,\frac{x\,(1 - x)}{1 - x + 1{,}46\,x}.$$

x	$T - 273$ berechnet	$T - 273$ beobachtet
0,18	29,8	29,8
0,25	28,3	28,2
0,43	26,1	26,05
0,55	25,83	26,0
0,76	27,6	27,8

Dass die Faltenpunktscurve in diesem Falle sich enge der Curve anschliessen wird, welche aus der Regel für den angenäherten Verlauf construirt ist, wird nach dem Obigen wohl beigestimmt werden. Dennoch können wir durch Anwendung eines anderen Kennzeichens die Existenz einer Abweichung bemerken. Berechnen wir den Werth von $\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}$ für verschiedene Werthe von x, so können, da dieser Werth zu ∞ ansteigen kann, für geringe Fehler in der Curve

grosse Abweichungen in diesem Wert erwartet werden. Mit $\frac{T}{273} = \frac{8}{27}\frac{a_x}{b_x}$ und $p = \frac{1}{27}\frac{a_x}{b_x^2}$ finden wir:

$$\frac{T}{p}\frac{dp}{dT} = \frac{\frac{1}{a}\frac{da}{dx} - \frac{2}{b}\frac{db}{dx}}{\frac{1}{a}\frac{da}{dx} - \frac{1}{b}\frac{db}{dx}}.$$

Nun haben wir früher gefunden, dass im Punkt, den die beiden Curven gemeinsam haben, und wo sie sich in der p, T-Projection berühren,

$$\frac{1}{a}\frac{da}{dx} = \frac{2}{3}\frac{1}{b}\frac{db}{dx}$$

ist. Substituirt man diesen Werth, so wird gefunden:

$$\frac{T}{p}\frac{dp}{dT} = 4.$$

Nach den Beobachtungen ist dieser Werth ungefähr 7. Ich muss hier sogleich hinzufügen, dass auch bei einem einheitlichen Stoff im kritischen Punkt, wenn a nicht von der Temperatur abhängig gesetzt wird, für den Grenzwerth von $\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}$, wo p der Druck des gesättigten Dampfes ist, ein Werth $= 4$ berechnet wird, während für normale Körper der Versuch einen Werth unweit 7 liefert. Die Unvollkommenheit unserer Zustandsgleichung, welche die Ursache dieser grossen Differenz ist, liegt folglich nicht in den speciellen Voraussetzungen bei Gemischen, doch ist von allgemeinerer Art, und jene Differenz besagt also nichts gegen die Voraussetzung bezüglich der Gestalt von a oder b als Function von x. Und eine nämliche Abänderung in der Zustandsgleichung, welche für einen einheitlichen Stoff für $\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}$ im kritischen Punkte den Werth 7 anstatt 4 finden lässt, ergiebt sich auch im Stande im Begegnungspunkt der Faltenpunktscurve mit der Curve $x_2 = x_1$ für diesen Punkt der Faltenpunktscurve für $\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}$ den Werth 7 finden zu lassen. Ich werde dieses im Folgenden zeigen.

Schon von Clausius ist a als eine Temperaturfunction betrachtet, und ich selbst hatte schon bei meinen ersten Betrachtungen[1]) die Möglichkeit, dass a von der Temperatur ab-

[1]) Siehe Theil I, S. 120.

hängig sei, zugegeben — doch die Schwierigkeit, sich eine Anziehung zu denken, welche von der Temperatur abhängig wäre, und die Unmöglichkeit, theoretisch die Art dieser Abhängigkeit von T zu finden, veranlassten mich, a als eine Constante zu betrachten. Clausius scheint diese Schwierigkeit nicht gefühlt zu haben, und hat, damit die Zustandsgleichung die Gesetze der gesättigten Dämpfe numerisch richtig darstelle, z. B. gesetzt $a = a' \frac{273}{T}$. Nimmt man diesen Ausdruck für a an, so findet man für $\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}$ im kritischen Punkte den Werth 7, in nahem Anschluss mit der Erfahrung. Bei einem einheitlichen Stoffe ist im kritischen Punkte (vergl. Seite 69):

$$T\frac{dp}{dT} = p + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T.$$

Berechnet man $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T$ aus $T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p$, so findet man, wenn

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{273\,a}{Tv^2}$$

ist:

$$T\frac{dp}{dT} - p = 2\,\frac{273\,a}{Tv^2},$$

während der Factor 2 durch 1 ersetzt werden muss, wenn a nicht von der Temperatur abhängig ist.

Setzt man in diese Gleichung für p, T und v die kritischen Werthe ein, und dividirt man durch p, so wird gefunden:

$$\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_k - 1 = 2\,\frac{273\,a}{T_k p_k v_k^2}.$$

Ist a keine Temperaturfunction, so ist

$$\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_k - 1 = \frac{a}{p_k v_k^2}.$$

In dieser letzteren Voraussetzung ist

$$p_k = \frac{1}{27}\frac{a}{b^2}, \quad RT_k = \frac{8}{27}\frac{a}{b} \text{ und } v_k = 3b,$$

sodass alsdann

$$\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_k = 1 + 3 = 4$$

ist. Ist a durch $a\frac{273}{T}$ ersetzt, so müssen die kritischen Grössen, wie sie alsdann gefunden werden, substituirt werden — und, was weniger bekannt ist, dann sind diese Grössen anders. Man findet dann nl.:

$$v_k = 3\,b\,,\quad \frac{1}{273}\frac{R\,T_k^2}{} = \frac{8}{27}\frac{a}{b}\,,\quad p_k^2 = \frac{1}{8\,.\,27}\frac{R\,.\,273}{}\frac{a}{b^3}\,.$$

Doch macht die Substitution in $\frac{273\,a}{T_k\,p_k\,v_k^2}$ diesen Werth ebenfalls $= 3$, sodass gefunden wird:

$$\left(\frac{T}{p}\frac{d\,p}{d\,T}\right)_k = 1 + 2 \times 3 = 7\,.$$

Setzen wir nun auch bei einem Gemenge an der Stelle von a_x den Werth $a_x\frac{273}{T}$, so muss die Curve, welche wir neben der Faltenpunktscurve anbringen wollen, gefunden werden durch Elimination von x aus obigen Werthen von T_k und p_k. Zur Bestimmung von $\frac{T}{p}\frac{d\,p}{d\,T}$, was $= \frac{T}{p}\frac{\frac{d\,p}{d\,x}}{\frac{d\,T}{d\,x}}$ ist, brauchen wir die Elimination nicht auszuführen. Man findet dafür, mit Hülfe von

$$\frac{2}{p}\frac{d\,p}{d\,x} = \frac{1}{a}\frac{d\,a}{d\,x} - 3\,\frac{1}{b}\frac{d\,b}{d\,x} \text{ und } \frac{2}{T}\frac{d\,T}{d\,x} = \frac{1}{a}\frac{d\,a}{d\,x} - \frac{1}{b}\frac{d\,b}{d\,x}:$$

$$\frac{T}{p}\frac{d\,p}{d\,T} = \frac{\frac{1}{a}\frac{d\,a}{d\,x} - 3\,\frac{1}{b}\frac{d\,b}{d\,x}}{\frac{1}{a}\frac{d\,a}{d\,x} - \frac{1}{b}\frac{d\,b}{d\,x}}\,.$$

Für das Gemenge, für welches $\frac{1}{a}\frac{d\,a}{d\,x} = \frac{2}{3}\frac{1}{b}\frac{d\,b}{d\,x}$, wird alsdann auch ein Werth $= 7$ gefunden.

Aber jetzt taucht die Frage auf, ob die Uebereinstimmung, welche zwischen der Faltenpunktscurve und der Näherungscurve gezeigt worden ist, wenn wir a nicht von der Temperatur abhängig voraussetzten, nicht völlig hinfällig wird jetzt, wo für diese Näherungscurve eine andere an die Stelle treten muss, sobald a_x den Factor $\frac{273}{T}$ bekommt. Und die Antwort,

welche auf diese Frage gegeben werden muss, ist, dass beide Näherungscurven für den von uns betrachteten Fall, nl. dass es eine Minimaltemperatur giebt, merkwürdig wenig von einander abweichen.

Erstens geben sie die Minimaltemperatur für den nämlichen Werth von x, nl. wenn $\frac{1}{a}\frac{da}{dx} = \frac{1}{b}\frac{db}{dx}$.

Zweitens geben sie beiden $\frac{T}{p} = \cot\varphi = 8 \times 273\, b_x$, sodass für jeden Werth von x die Punkte der beiden Curven, welche dieser Zusammensetzung entsprechen, auf den nämlichen Radiusvector aufgetragen werden müssen, welcher aus dem absoluten Nullpunkt gezogen ist.

Und drittens wird der Werth von T, sei derselbe berechnet aus der einen oder aus der anderen Gleichung, nur äusserst wenig verschieden sein. Nennen wir den einen Werth T und den anderen T', so wird der eine berechnet aus

$$T = T_1(1-x) + T_2 x - A\frac{x(1-x)}{1-x+mx},$$

und der andere aus

$$T'^2 = T_1^2(1-x) + T_2^2 x - A'\frac{x(1-x)}{1-x+mx}.$$

Aus der ersten Gleichung geht hervor:

$$\frac{dT}{dx} = T_2 - T_1 - A\frac{(1-x)^2 - mx^2}{(1-x+mx)^2},$$

und aus der zweiten:

$$2T'\frac{dT}{dx} = T_2^2 - T_1^2 - A'\frac{(1-x)^2 - mx^2}{(1-x+mx)^2}.$$

Da $\frac{dT}{dx}$ und $\frac{dT'}{dx}$ bei dem nämlichen Werth von x den Werth 0 annehmen müssen, so folgt:

$$A' = A(T_2 + T_1),$$

und hieraus schliessen wir, dass bei gleichem Werth von x

$$2T'\frac{dT'}{dx} = (T_2 + T_1)\frac{dT}{dx}$$

ist. Das Verhältniss zwischen $\frac{dT'}{dx}$ und $\frac{dT}{dx}$ ist somit nur wenig von 1 verschieden; wobei noch zu bemerken ist, dass wenn T'

am meisten von dem Mittelwerth der kritischen Temperaturen der Componenten abweicht, $\frac{dT'}{dx} = 0$ ist. Aber wir können aus der folgenden Gleichung, nl.

$$T'^2 - T_1^2 = (T_1 + T_2)(T - T_1),$$

oder

$$T'^2 = T(T_1 + T_2) - T_1 T_2$$

den Werth von T' berechnen, welcher an die Stelle von T tritt. Für den Minimalwerth von T' wird die Differenz $T' - T$ am grössten sein. Mit $T_1 = 309$, $T_2 = 305$ berechnen wir, wenn $T = 300$ gesetzt wird, für T' einen Werth, welcher nur um 0,075 niedriger ist.[1])

Für den Fall, dass man in diesem einigermassen überraschenden Umstand, dass das Annehmen von a als Temperaturfunction im Stande ist, in zwei anscheinend so verschiedenartigen Fällen Uebereinstimmung mit der Erfahrung zu geben, wo anders die Abweichungen mit den Versuchen so gross sind, einen Beweis erblicken wollte, dass a thatsächlich eine Temperaturfunction ist, will ich noch die Bemerkung hinzufügen, dass jede Temperaturfunction den Factor 4 auf 7 bringen wird, welche der Forderung genügt, dass bei der kritischen Temperatur

$$f(T) = -Tf'(T)$$

ist. Haben wir

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\,f(T)}{v^2},$$

so ist

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T = \frac{a}{v^2}\,[f(T) - Tf'(T)].$$

Für $\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_k$ finden wir den Werth $\frac{a}{p_k v_k^2}\,[f(T_k) - T_k f'(T_k)]$, und es genügen die kritischen Grössen den folgenden Beziehungen:

---

[1]) Wenn T_1 und T_2 viel verschieden sind, wird es stattfinden können, dass die Differenz zwischen T' und T am grössten gefunden wird bei $T' = \frac{T_1 + T_2}{2}$; alsdann beträgt der Maximalwerth von $T' - T$, $\frac{(T_2 - T_1)^2}{4(T_1 + T_2)}$. Bei der Faltenpunktscurve von ClH und C_2H_6 ist dieser Betrag circa 0,16.

$$v_k = 3b, \quad RT_k = \frac{8}{27}\frac{af(T_k)}{b}, \quad p_k = \frac{1}{27}\frac{af(T_k)}{b^2}.$$

Hieraus finden wir:

$$\frac{T}{p}\frac{dp}{dT} = 1 + 3\frac{f(T_k) - T_k f'(T_k)}{f(T_k)} = 1 + 6 = 7.$$

Ebenso finden durch Differentiirung von T_k und p_k nach x:

$$\frac{1}{T_k}\frac{dT_k}{dx} = \frac{1}{a}\frac{da}{dx} - \frac{1}{b}\frac{db}{dx} + \frac{f'(T_k)}{f(T_k)}\frac{dT_k}{dx},$$

oder

$$\frac{2}{T_k}\frac{dT_k}{dx} = \frac{1}{a}\frac{da}{dx} - \frac{1}{b}\frac{db}{dx};$$

und

$$\frac{1}{p_k}\frac{dp_k}{dx} = \frac{1}{a}\frac{da}{dx} - 2\frac{1}{b}\frac{db}{dx} + \frac{f'(T_k)}{f(T_k)}\frac{dT_k}{dx},$$

oder

$$\frac{2}{p_k}\frac{dp_k}{dx} = \frac{1}{a}\frac{da}{dx} - 3\frac{1}{b}\frac{db}{dx},$$

sodass wiederum $\frac{T}{p}\frac{dp}{dT} = 7$ gefunden wird. Daraus folgt, dass z. B. auch $ae^{\frac{T_k}{T}-1}$ gute Uebereinstimmung geben wird, und auch $ae^{\frac{T_k - T}{T_k}}$.

Fassen wir das in diesem Kapitel erörterte zusammen, so können wir sagen, dass wenn $\frac{1}{a}\frac{da}{dx}$ sich nicht viel von $\frac{1}{b}\frac{db}{dx}$ entfernt, die Faltenpunktscurve sich angenähert durch den Ort der Punkte, für welche $\left(\frac{dp}{dv}\right)_T$ und $\left(\frac{d^2p}{dv^2}\right)_T = 0$ ist, wiedergeben lässt. Umgekehrt werden wir wohl Grund für die Erwartung haben, dass wenn $\frac{1}{a}\frac{da}{dx}$ einen Werth besitzen dürfte gleich 2 oder 3 mal $\frac{1}{b}\frac{db}{dx}$, es eine grosse Differenz zwischen beiden Orten geben wird. Bei Gemischen von CO_2 und H_2 ergiebt sich für alle Werthe von x $\frac{1}{a}\frac{da}{dx} > 3\frac{1}{b}\frac{db}{dx}$, und dort wird die Differenz zwischen beiden

Curven dann auch so gross sein, dass von Annäherung nicht mehr die Rede ist. Es ist mir noch nicht gelungen, in solchen Fällen mit wirklicher Annäherung den Lauf der Faltenpunktscurve zu berechnen. In derartigen Fällen, wo der Faltenpunkt soviel von dem Punkte verschieden ist, für welchen $\frac{dp}{dv}$ und $\frac{d^2p}{dv^2} = 0$ ist, tritt die Erscheinung der retrograden Condensation mit grosser Deutlichkeit auf.

§ 12.

Die Längsfalte.

Bei der Discussion bezüglich der Gestalt der p, x, T-Fläche im § 9, und speciell bezüglich des Verlaufs der p, x-Curven, ist angenommen, dass die Binodalcurve der Querfalte stets aus Punkten besteht, welche stabile Phasen angeben, und dieses sowohl für den Zweig der Binodalcurven, welcher Gasphasen angiebt, als für den zweiten Zweig, welcher Flüssigkeitsphasen angiebt. So lange wir an dieser Voraussetzung festhalten, kann die Erscheinung, dass eine nämliche Dampfphase im Gleichgewicht ist mit zwei verschiedenen Flüssigkeitsgemischen, nicht erklärt werden; oder mit anderen Worten, die Erscheinung, dass Flüssigkeiten nicht in allen Verhältnissen mit einander mischbar sind. Nun kann jedoch die Gestalt der Spinodalcurve derart sein, dass diese in gewisser Hinsicht als die Resultirende von zu zwei Falten gehörigen Spinodalcurven betrachtet werden kann, und in Fig. 4 der Moleculartheorie ist eine schematische Darstellung der ψ-Fläche gegeben, wenn es ein labiles Gebiet giebt, welches sich erstens zwischen Dampf und Flüssigkeit, aber weiter auch nach der Seite der kleinen Volumen zwischen Flüssigkeitsvolumen selber ausdehnt. In einem solchen Falle giebt es zwei verschiedene Binodalcurven, welche jede aus zwei Zweigen bestehen. Die erste dieser Binodalcurven hat einen Dampf- und einen Flüssigkeitszweig, die zweite zwei Flüssigkeitszweige. Wo diese zwei Binodalcurven sich begegnen, schneiden sie sich unter einem gewissen Winkel, und laufen nicht continuirlich ineinander über, was wohl mit den Spinodal-

curven der Fall ist. Bei erhöhter Temperatur kann es sich ereignen, dass diese zwei Binodalcurven ausserhalb einander fallen, und dass somit von zwei einzelnen Falten die Rede ist. Die eine, die Querfalte, welche Dampf und Flüssigkeit trennt; die zweite, die Längsfalte, welche koexistirende Flüssigkeiten trennt.

Es ist bis jetzt nicht möglich gewesen, in kurzen Regeln die Bedingungen für das Vorhanden- oder Nichtvorhandensein dieser Längsfalte anzugeben. Dass diese Falte bei bestimmtem Verhältniss der Werthe der verschiedenen Parameter, welche im Ausdruck für ψ auftreten, existiren kann, habe ich durch verschiedene, in der „Moleculartheorie" enthaltene Bemerkungen, zu zeigen versucht, und hat sich bei der Abhandlung von Korteweg: *La théorie générale des plis et la surface ψ de van der Waals*[1]) überzeugend hervorgethan. Dabei ist jedoch nicht bewiesen, dass bei den Beziehungen, welche thatsächlich zwischen diesen Grössen bestehen, die Längsfalte auftreten kann — und so lange diese Beziehung nicht gefunden ist, so lange wir z. B. nicht wissen, in welcher Weise $a_{1 \cdot 2}$ von a_1 und a_2 abhängig ist, werden wir auf die Frage, „ob die Längsfalte bei einem Gemenge normaler Körper vorkommen kann", keine Antwort geben können. Es soll bemerkt werden, dass unvollständige Mischbarkeit von Flüssigkeiten bis jetzt mit Gewissheit nur bekannt ist bei Körpern, von welchen wenigstens einer als associirender Körper anerkannt ist. Diese Bemerkung, von welcher jedoch die Priorität Lehfeld zukommt[2]), ist von mir, auf anderen Gründen mich stützend, nach Anlass von Versuchen von Kuenen nnd Robson gemacht[3]). Dürfte sich dieses bestätigen, so würde also in einer ψ-Fläche für normale Körper niemals eine Längsfalte auftreten, und könnte in der Theorie eines Gemisches solcher Körper alles weggelassen werden, was von der Gegenwart dieser Falte die Folge ist. Aber dürfte es sich auch später ergeben, dass es bei normalen Körpern nicht erforderlich ist, eine grössere Complication anzunehmen als die einfache Gegenwart der Querfalte mit sich

---

[1]) Arch. Neerl. **24,** S. 295.

[2]) Phys. Soc. 1898.

[3]) Versl. K. A. v. W. Amst. März 1899: Über eine Anomalie im Verlauf der Faltenpunktscurve bei einem Gemenge anormaler Körper.

bringt — so macht doch schon der Umstand, dass verschiedene Untersuchungen nach Anlass der „Moleculartheorie“ über die Eigenschaften der Längsfalte angestellt sind, es wünschenswert, die Folgerungen von der Existenz einer solchen Längsfalte anzugeben. Ueberdies ist auch für Gemenge nicht-normaler Körper in den Eigenschaften der ψ-Fläche ein Führer zu finden zur Classificirung und Beurtheilung der Erscheinungen. In solchen Fällen aber, in welchen wir über die Molecülgruppirung nicht gewiss sind, oder wobei die Molecülzahl nicht constant bleibt, handelt man besser eine ψ-Fläche für constantes Gewicht, z. B. die Einheit, zu construiren.

Eine solche ψ-Fläche hätten wir auch für normale Körper benutzen können. Die Gleichungen werden dann jedoch verwickelter. In diesem Falle ist:

$$x' = \frac{M_2 x}{M_1(1-x) + M_2 x}, \quad 1 - x' = \frac{M_1(1-x)}{M_1(1-x) + M_2 x},$$

$$v' = \frac{v}{M_1(1-x) + M_2 x}, \quad \psi' = \frac{\psi}{M_1(1-x) + M_2 x}.$$

Nennen wir die Punkte, von welchen die Coordinaten x, v, ψ und x', v', ψ' sind, correspondirende Punkte, so sind die correspondirenden Punkte einer Binodal- oder Spinodalcurve auf der einen Oberfläche, wiederum Punkte einer Binodal- oder Spinodalcurve auf der anderen Oberfläche. Von dieser und von dergleichen Eigenschaften sind wir schon gewiss durch die früher gegebenen thermodynamischen Betrachtungen. Sie können jedoch, unabhängig davon, längs mathematischem Wege hergeleitet werden. Die angegebene Substitution ist nl. eine derartige, dass einer linearen Beziehung zwischen ψ, v und x eine lineare Beziehung zwischen ψ', v' und x' entspricht, und dass also in einer Ebene liegende Punkte in einer Ebene liegen bleiben. Wir werden davon jedoch keinen Gebrauch machen, und die erforderlichen Beziehungen berechnen. Man findet dann:

$$\left(\frac{\partial \psi'}{\partial v'}\right)_{x'} = \left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_x. \tag{1}$$

$$M_1 M_2 \left(\frac{\partial \psi'}{\partial x'}\right)_{v'} = M_1 \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right) - (M_2 - M_1)\left(\psi - x\frac{\partial \psi}{\partial x} - v\frac{\partial \psi}{\partial v}\right). \tag{2}$$

$$M_1\left(\psi' - x'\frac{\partial \psi'}{\partial x'} - v'\frac{\partial \psi'}{\partial v'}\right) = \psi - x\frac{\partial \psi}{\partial x} - v\frac{\partial \psi}{\partial v}. \qquad (3)$$

Aus diesen drei Gleichungen geht die genannte Eigenschaft der Binodalcurve hervor, während aus

$$\frac{\partial^2 \psi'}{\partial x'^2}\frac{\partial^2 \psi'}{\partial v'^2} - \left(\frac{\partial^2 \psi'}{\partial x' \partial v'}\right)^2 = \frac{[M_1(1-x)+M_2 x]^4}{M_1^2 M_2^2}\left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} - \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}^2\right] (4)$$

die genannten Eigenschaft der Spinodalcurve hervorgeht.

Von den vielen bemerkenswerthen Beziehungen, welche zwischen beiden Oberflächen gelten, weise ich noch auf die nachfolgenden hin.

So ist

$$v'_{2\cdot 1} = \frac{v_{2\cdot 1}}{M_1(1-x)+M_2 x}, \qquad w'_{2\cdot 1} = \frac{w_{2\cdot 1}}{M_1(1-x)+M_2 x},$$

was ja auch aus der Definition dieser Grössen sogleich hervorgeht. Weiter folgt aus

$$\frac{\partial^2 \psi'}{\partial v'^2} = [M_1(1-x)+M_2 x]\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2},$$

$$\frac{\partial^3 \psi'}{\partial v'^3} = [M_1(1-x)+M_2 x]^2\frac{\partial^3 \psi}{\partial v^3},$$

und

$$\frac{\partial^2 \psi'}{\partial x' \partial v} = \frac{M_1(1-x)+M_2 x}{M_1 M_2}\left[[M_1(1-x)+M_2 x]\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} + \right.$$

$$\left. + (M_2 - M_1)v\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}\right],$$

1., dass der Ort der Punkte, für welche $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = 0$ ist, mit demjenigen correspondirt, für welchen $\frac{\partial^2 \psi'}{\partial v'^2} = 0$ ist.

2., dass die Punkte, für welche $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}$ und $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = 0$ ist, somit die Punkte, in welchen zwei Zweige eines Isopiesten sich schneiden, correspondirende Punkte von entsprechenden Punkten auf der ψ'-Fläche sind.

3., dass für den Punkt der ψ-Fläche, für welchen $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}$, $\frac{\partial^3 \psi}{\partial v^3}$ und $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v} = 0$ ist, der correspondirende Punkt auf der ψ'-Fläche ebenfalls $\frac{\partial^2 \psi'}{\partial v'^2}$, $\frac{\partial^3 \psi'}{\partial v'^3}$ und $\frac{\partial^2 \psi'}{\partial x' \partial v'} = 0$ hat.

Bei der ψ'-Fläche ist ein Durchschnitt parallel der v', ψ'-Fläche wiederum $= -\int p\,dv'$, aber alsdann für die Gewichtseinheit, in homogener Phase gedacht. Die Art und Weise, in welcher diese Curven zu einer Oberfläche vereinigt werden müssen, würde aus derjenigen Function von x' folgern, welche aus dem Gibbs'schen Paradox hergeleitet wird — wofür jedoch die Kenntniss der Molecülgruppirung erforderlich ist. Eine allgemeine Eigenschaft dieser Function von x' wird stets existiren, nl. dass dieselbe für $x' = 0$ und $x' = 1$ den Wert 0 annehmen muss, und weiter, dass $\frac{\partial f(x')}{\partial x'}$ und $\frac{\partial^2 f(x')}{\partial x'^2}$ beide für $x' = 0$ und $x' = 1$ zu ∞ ansteigen, sodass die ψ'-Fläche an den zwei Grenzebenen eine Berührung höherer Ordnung hat.

Aus alle dem geht hervor, dass auch, wenn die Molecülgruppirung der beiden Componenten sich ändert, die Gleichung

$$v_{2\cdot 1}\,dp = \frac{w_{2\cdot 1}\,dT}{T} + (x_2 - x_1)\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\,dx_1 \;.$$

kann erhalten bleiben, wenn nur durch $v_{2\cdot 1}$ und $w_{2\cdot 1}$ die Werthe dieser Grössen für die Gewichtseinheit bezeichnet werden, und durch x_2 und x_1 die Bruchtheile in Gewicht der Beimischung auf dem totalen Gewicht — während für $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}$ die Bedingung erhalten bleibt, dass diese Grösse positiv sein muss für stabile Phasen, und umgekehrt. Wenn wir hier zu diesem Schlusse kommen, so wird auch vorausgesetzt, dass man mit der Eigenschaft bekannt ist, dass das thermodynamische Potential der Gewichtseinheit eines Componenten in einer Lösung einen gleichen Werth hat für Theile, welche verschiedene Molecülgruppirung besitzen dürften[1]).

Setzen wir sodann voraus, dass wir den Fall haben, dass einer der Zweige der Binodalcurve der Querfalte, nl. der Flüssigkeitszweig, durch ein labiles Gebiet läuft (Fig. 4. „Moleculartheorie"), so wird bei der Discutirung über den Lauf der Curven $p = f(x_1)$ und $p = f(x_2)$ die Voraussetzung, dass $\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{p,T}$ positiv sei, hinfällig. Diese Grösse ist für zwei Werthe von x_1 gleich 0, nl. für diejenigen Werthe von x_1, wobei die Binodalcurve die Spinodalcurve der Längsfalte schneidet. Für zwischengelegene Werthe

[1]) Gibbs, Equilibrium of heterogeneous substances, p. 119 ff.

von x_1 ist diese Grösse negativ, und dieses übt nicht nur Einfluss auf den Lauf von $p = f(x_1)$ aus, sondern auch auf den von $p = f(x_2)$.

Der Einfluss auf den Flüssigkeitszweig der Binodalcurve offenbart sich dadurch, dass jetzt für zwei neue Werthe von x_1 der Werth von $\frac{dp}{dx_1} = 0$ ist. Findet sich nicht der Fall vor, dass $x_1 = x_2$ ist, so wird die Curve $p = f(x_1)$ ein Maximum und ein Minimum zeigen (siehe Fig. 3, „Moleculartheorie"). Der Einfluss auf die Curve $p = f(x_2)$ ist ein anderer; dieselbe wird zu einer Curve, welche zwei Umkehrpunkte besitzt und einen Doppelpunkt. In diesem Doppelpunkt ruht die Berührungsebene auf beiden Zweigen der Binodalcurve der Längsfalte, und dieser Punkt giebt also den Dampfdruck in einem luftleeren Raume an, wenn die Flüssigkeit sich in zwei Phasen gespaltet hat. Solange der Flüssigkeitszweig längs wachsenden Werthen von x_1 im stabilen Gebiet sich fortbewegt, verläuft auch der Dampfzweig nach wachsenden Werthen von x_2 hin; doch im labilen Gebiete ist dieses umgekehrt. Wächst dort x_1, so nimmt x_2 ab. Jeder der Umkehrpunkte des Gaszweiges ist eine Node für solche Punkte des Flüssigkeitszweiges, wo dieser in das labile Gebiet eintritt oder es verlässt. Dass es in solchen Noden ein Rückkehrpunkt geben muss, ersieht man, wenn man sich vergegenwärtigt, dass die Curve zurückzulaufen anfängt, und dass $\frac{dp}{dx_2}$ in einem derartige Punkt doch nur einen einzigen Werth besitzt.

Diese Eigenschaften gehen hervor aus den drei Gleichungen:

$$v_{2\cdot 1}\, dp = (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{p,T} dx_1,$$

$$v_{1\cdot 2}\, dp = (x_1 - x_2)\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_2^2}\right)_{p,T} dx_2,$$

und

$$\frac{dx_2}{dx_1} = -\frac{v_{1\cdot 2}}{v_{2\cdot 1}} \frac{\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{p,T}}{\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_2^2}\right)_{p,T}}.$$

Wird durch den Index 1 eine Flüssigkeitsphase, und durch 2 eine Gasphase bezeichnet, so haben $v_{2\cdot 1}$ und $v_{1\cdot 2}$ entgegengesetzte Vorzeichen, und wird $\frac{dx_2}{dx_1}$ negativ sein, wenn $\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{p,T}$

negativ ist, da $\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_2^2}\right)_{p,T}$ positiv ist. In Fig. 3 „Moleculartheorie" wo denn auch x_2 als Function von x_1 gezeichnet ist, zeigt x_2 einen Maximal- und einen Minimalwerth, und die Werthe von x_2, bei welchen x_2 abnimmt, wenn x_1 zunimmt, entsprechen Werthe von x_1 im labilen Gebiet. Weil x_2 stets grösser als x_1 ist, so liegt die x_2-Curve über ihren ganzen Verlauf im nämlichen Octant. Der Dreiphasendruck liegt dann zwischen den Dampftensionen der Componenten. Bei Gemischen von SO_2 und H_2O ist dieser Fall verwirklicht. Flüssiges SO_2, mit Wasser gesättigt, besitzt nach Beobachtungen von Bakhuis Roozeboom einen etwas geringeren Druck als der von trockenem SO_2.

Aber auch ein anderer Fall kommt vor, nl. der, dass der Dreiphasendruck grösser ist als der der Componenten. Alsdann muss an der einen Seite $x_2 > x_1$ und an der anderen Seite $x_2 < x_1$ sein. Und es muss somit auch für ein gewisses Gemenge $x_2 = x_1$ sein. Dieses wäre nun entweder der Fall für einen Werth von x_1 im labilen Gebiet, oder für einen Werth von x_1 im stabilen Gebiet. Von diesem letzteren Fall ist als Beispiel bekannt das Gemisch von Wasser und Phenol. Aber auch der andere kommt vor und verdient eine nähere Betrachtung. Es giebt alsdann in der Curve $p = f(x_1)$ zwei Maxima in den Punkten, für welche $\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{p,T} = 0$ ist, und zwischen diesen Maxima ein Minimum wegen der Gleichheit von x_1 und x_2[1]). Die Curve $p = f(x_2)$ hat auch jetzt wiederum zwei Umkehrpunkte, aber der zürücklaufende Theil der Curve besitzt zwischen diesen zwei Umkehrpunkten einen Minimalwerth. Der Dreiphasendruck ist jetzt grösser als die Dampftensionen der beiden Componenten, und die Dampfphase, welche mit zwei Flüssigkeitsphasen koexistirt, hat eine Zusammensetzung zwischen der der beiden Flüssigkeiten. Je nachdem bei steigender Temperatur diese zwei Flüssigkeiten sich einander nähern, nähern sie sich auch zu der Zusammensetzung des Dampfes — und wenn sie bei der kritischen Mischungstemperatur identisch geworden sind, hat die Curve $p = f(x_1)$ und $p = f(x_2)$ bei der kritischen Zusammensetzung einen Maximalwerth. Da dieses Maximum

1) Siehe Fig. 4 in van der Lee's Dissertation.

als ein Zusammenfallen von zwei Maxima und einem Minimum zu betrachten ist, so sind beide Curven alsdann nur sehr wenig gekrümmt, und zeigen sie sich dort fast als Geraden [1]).

Solange der Zustand durch einen Punkt innerhalb des Dreiphasendreiecks angegeben wird, ist der Druck unveränderlich; es besteht dann neutrales Gleichgewicht wie bei einem einheitlichen Stoff, welcher sich in zwei Phasen gespaltet hat. Der Werth von $T\frac{dp}{dT}$ für den Dreiphasendruck ist schon von Gibbs gegeben [2]), und kann aus den Gleichungen

$$v_{2\cdot 1}\, dp = (x_2 - x_1)\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\, dx_1 + [p\, v_{2\cdot 1} + (\varepsilon_{2\cdot 1})_p]\frac{dT}{T}$$

$$v_{3\cdot 1}\, dp = (x_3 - x_1)\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\, dx_1 + [p\, v_{3\cdot 1} + (\varepsilon_{3\cdot 1})_p]\frac{dT}{T}$$

gefunden werden, wenn man die erste durch $x_2 - x_1$ und die zweite durch $x_3 - x_1$ dividirt, und die Quotienten subtrahirt. Man findet dann:

$$T\frac{dp}{dT} - p = \frac{\begin{vmatrix} 1 & x_1 & \varepsilon_1 \\ 1 & x_2 & \varepsilon_2 \\ 1 & x_3 & \varepsilon_3 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & x_1 & v_1 \\ 1 & x_2 & v_2 \\ 1 & x_3 & v_3 \end{vmatrix}}.$$

Nach der Erwärmung haben sich die Werthe von x_1, x_2 und x_3 geändert. Die Aenderung von x_1 kann unter folgender Gestalt gebracht werden:

$$T\left[\frac{dp}{dT} - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{x_1}\right]v_{2\cdot 1} = (x_2 - x_1)\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\frac{dx_1}{dT}.$$

In dieser Gleichung gehört $\frac{dp}{dT}$ zu dem Dreiphasendruck und hat $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{x_1}$ die früher angegebene Bedeutung. Zwei dergleichen Beziehungen gelten für dx_2 und dx_3.

Den Aenderungen in x zufolge können zwei der drei Phasen sich nähern, bis sie in einem Faltenpunkte zusammenfallen; alsdann endigt der Dreiphasendruck. Dieses kann sowohl bei steigender als bei fallender Temperatur geschehen.

---

[1]) Vergl. die Dissertation von van der Lee.

[2]) Equil. of Het. Subst., p. 154.

Die verschiedenen Fälle, welche vorkommen können, werden im Folgenden beschrieben.

a) Seien in Fig. 19, für eine Temperatur wenig verschieden von der, wobei 1 und 2 zusammenfallen, die Flüssigkeitsphasen durch 1 und 2 bezeichnet, und die Dampfphase durch 3. Die Falte, welche durch ihre Schneidung mit der Querfalte die Ursache von der Existenz des Dreiphasendruckes ist, hat den Faltenpunkt an der Seite der grossen Volumen. Da der Isopiest, welcher durch diesen Faltenpunkt läuft, die Falte umhüllt, so ist $\left(\frac{d^2 v}{d x^2}\right)_{p,T}$ für diesen Punkt negativ. Da die Punkte 1 und 2 unweit dieser Faltenpunkte gedacht werden, so ist das Zeichen von $v_{2 \cdot 1}$ und $\left(\frac{d^2 v}{d x^2}\right)_{p,T}$ das nämliche. Daraus geht, mit Hülfe der Gleichung

$$v_{2 \cdot 1}\, dp = (x_2 - x_1) \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2} d x_1,$$

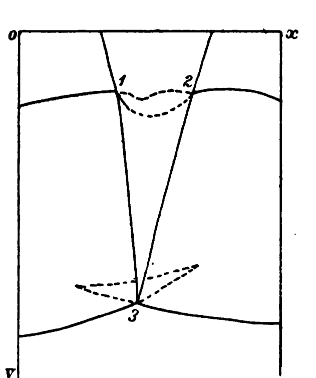


Fig. 19.

hervor, dass $\frac{dp}{dx_1}$ für den Punkt 1 negativ ist ($x_1 < x_2$) und $\frac{dp}{dx_2}$ positiv für den Punkt 2. Die Binodalcurve dieser Längsfalte weicht somit weiter auseinander nach der Seite der kleinen Volumen. Eine homogene Flüssigkeitsphase mit einer Zusammensetzung x, etwas geringer als x_1, oder etwas grösser als x_2, wird somit durch Druckerhöhung heterogen werden. Dieses ist u. A. der Fall mit Gemischen von Wasser und Phenol[1]). Über den weiteren Verlauf dieser Binodalcurve bei noch viel kleineren Volumen weiss man experimentell noch nichts. Doch habe ich u. A. in der „Moleculartheorie“ § 12 zu zeigen versucht, dass schliesslich die zwei Zweige dieser Falte sich wiederum einander nähern müssen — auf Grund des positiven Werthes von $\frac{d^2 b}{dx^2}$. Ist dieses der Fall, so, würde also bei noch viel grösserer Druckvermehrung die Flüssigkeit wiederum homogen werden. Beschränken wir uns jedoch auf Punkte in der Nähe von 1 und 2. Bei erhöhter

---

[1]) van der Lee, Dissertation.

Temperatur wird die Schneidung der beiden Binodalcurven aufhören müssen, nach der Eigenschaft, dass Binodalcurven bei Erhöhung von T zusammenschrumpfen müssen; $\frac{d x_1}{d T}$ wird folglich positiv und $\frac{d x_2}{d T}$ negativ sein. Aus der Gleichung

$$T\left[\frac{dp}{dT} - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{x_1}\right] v_{2\cdot 1} = (x_2 - x_1)\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\frac{d x_1}{d T}$$

geht dann hervor, dass $\frac{dp}{dT}$ (für den Dreiphasendruck) kleiner ist als $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{x_1}$. Für den Grenzfall ist $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{x_1} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{x_2}$ und gleich $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_f$ (für den Faltenpunkt). Hat man somit die Beziehung zwischen p und T für den Dreiphasendruck graphisch gezeichnet, so kommt bei einem gewissen Werth von T diese Curve an einen Endpunkt, und es fängt in diesem Punkte eine schnell ansteigende Faltenpunktscurve an, welche zu der kritischen Mischungstemperatur der beiden Flüssigkeitsphasen gehört. Streng genommen existirt diese Curve auch schon bei niedrigeren Temperaturen, und sie würde bei niedrigeren Temperaturen beobachtet werden können, wenn man durch eine Verzögerungserscheinung die Dampfbildung verhüten könnte. Wenn die Längsfalte die Querfalte völlig verlassen hat, so hat diese letztere ihre Complication verloren, und es wird dieselbe bei höherer Temperatur die gewöhnliche Erscheinung einer Querfalte zeigen, und eine Faltenpunktcurve liefern, welche die beiden kritischen Punkte der Componenten verbindet. Die Faltenpunktscurve für die Mischung der zwei Flüssigkeiten ist also ganz verschieden von derjenigen, welche wir früher betrachtet haben — und es giebt somit Anlass von einer zweiten Falte (Längsfalte), völlig verschieden von der Querfalte, zu reden.

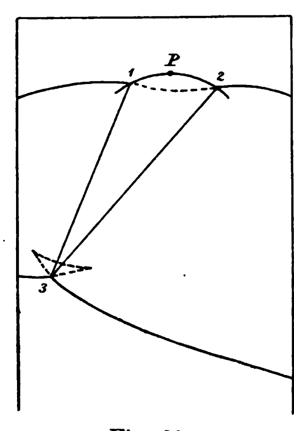


Fig. 20.

b) Seien in Fig. 20 die Punkte 1 und 2 wiederum auf dem Flüssigkeitszweig der Binodalcurve der Querfalte genommen,

und der Punkt 3 auf den Dampfzweig, aber sei jetzt die Complication in der Querfalte verursacht durch eine Binodalcurve, welche den Faltenpunkt an der Seite der kleinen Volumen hat. In diesem Falle ist $v_{2 \cdot 1}$ positiv. Die Punkte 1 und 2 werden nl. einander sehr nahe gedacht. Jetzt ist $\frac{dp}{dx_1}$ positiv und $\frac{dp}{dx_2}$ negativ. Und wenn man somit Gemenge mit einer Zusammensetzung x, zwischen x_1 und x_2, zusammendrückt, von dem Dreiphasendruck ausgehend, tritt Homogenität ein. Was den Einfluss der Temperatur betrifft, müssen zwei Fälle unterschieden werden. Beide Falten schrumpfen zusammen bei Temperaturerhöhung, doch nun kann die Geschwindigkeit, mit welcher dieses geschieht, entweder grösser sein für die eine, oder für die andere Binodalcurve; und dieses veranlasst zwei weitere Fälle.

Setzen wir zunächst voraus, dass bei steigender Temperatur die Binodalcurve, welche ihren Faltenpunkt in P hat, sich langsamer nach der Seite der grossen Volumen verschiebt, als der Flüssigkeitszweig der Querfalte. Dann entfernen sich die Punkte 1 und 2 von einander, und es ist somit $\frac{dx_1}{dT}$ negativ und $\frac{dx_2}{dT}$ positiv. Daraus geht hervor, dass $\left(\frac{dp}{dT}\right)_3 < \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{x_1}$, woraus wir auch schliessen können:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_3 < \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_f .$$

Unterhalb einer gewissen Temperatur war dieser Faltenpunkt noch völlig innerhalb der Querfalte gelegen, und es wurde die Beobachtung desselben verhindert, weil er auf der ψ-Fläche oberhalb der derivirten Oberfläche von Flüssigkeit und Dampf lag. Bei Temperaturerhöhung wird er auch der Beobachtung zugänglich, und veranlasst das Auftreten eines Dreiphasendrucks. Fälle, bei welchen bei steigender Temperatur ein Dreiphasendruck anfängt, sind relativ selten. Alexejeff ist dieses bei Gemengen von Wasser und Triäthylamin begegnet, und Kuenen und Robson bei Gemischen von Aethan und einigen Alkoholen. Zeichnet man alsdann die Curve des Dreiphasendrucks und die Faltenpunktscurve, insoweit das Experiment dieselbe kennen lehrt, so fängt in einem Punkte eine solche Dreiphasendruck-

curve an, und in dem nämlichen Punkte eine Faltenpunktscurve, welche steiler ansteigt. Aber die Theorie lehrt, dass die Faltenpunktscurve schon bei niedrigerer Temperatur vorhanden war. Das Dreiphasendreieck war bei niederer Temperatur nicht gegenwärtig — es sei denn, dass man mathematisch ein Dreieck als existirend annimmt, wenn von den Eckpunkten der eine reell und die zwei anderen imaginär sind.

Lassen wir jetzt die Temperatur steigen bis oberhalb der kritischen Temperatur des ersten Componenten, so ist die Falte an dieser Seite geschlossen worden, und wir kommen dann zu dem Zustande, in Fig. 21 dargestellt, wo Q den Faltenpunkt bezeichnet, wie er sich bewegt hat von dem kritischen Punkte des ersten Componenten an. Jetzt haben wir wiederum zwei Punkte, nl. 1 und 3, welche als zwei Punkte auf dem Flüssigkeitszweig betrachtet werden können, und welche mit einem dritten Punkt ein Dreiphasendreieck bilden. Aber jetzt liegt der dritte Punkt (der Punkt 2) auf dem Flüssigkeitszweig, und für den Punkt Q gilt jetzt der Umstand, dass er sich schneller nach innen bewegt als die Binodalcurve des übrigen Theils der Figur. Es ist mir noch nicht gelungen, die schnellere oder langsamere Bewegung einer solchen secundären Falte durch andere Eigenschaften zu erläutern. Vielleicht ist dieselbe von der Stelle des dritten Punktes abhängig. Aber jedenfalls gab das sich Entfernen der Punkte 1 und 2 die Erwartung, dass die Punkte 1 und 3 sich einander nähern würden. In diesem Unterfall haben wir nun wiederum $v_{3\cdot 1}$ positiv. Der Punkt 3 ist hier an die Stelle von 1 getreten, und der Punkt 1 an die Stelle von 2. Die Grösse $\left(\frac{dp}{dx}\right)_3$ ist positiv, wie hervorgeht aus

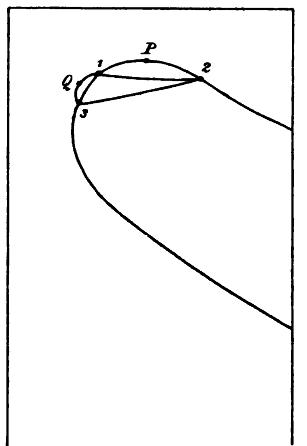


Fig. 21.

$$v_{3\cdot 1} \frac{dp}{dx_3} = (x_1 - x_3) \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_3^2},$$

während aus

$$T\left[\frac{dp}{dT} - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{x_3}\right] v_{3 \cdot 1} = (x_1 - x_3)\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_3^2}\frac{d x_3}{d T}$$

folgt, dass

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_3 > \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{x_3},$$

und folglich auch

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_3 > \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_f.$$

Ist der Punkt 1 mit 3 zusammengefallen, so ist die Complication aus der Querfalte verschwunden, und es bleibt der Punkt P der einzige Faltenpunkt, welcher schliesslich als kritischer Punkt des zweiten Componenten verschwindet.

Wir haben hier vorausgesetzt, dass die Temperatur, bei welcher der Faltenpunkt P zum Vorschein kommt, niedriger ist als die kritische Temperatur des ersten Componenten. Alle Schlüsse blieben jedoch ungeändert, wenn man jene Temperatur höher voraussetzt.

Auch jetzt gilt wiederum die Bemerkung, dass der Faltenpunkt Q beim Zusammenfallen von 1 und 3 in Wirklichkeit nicht vernichtet wird. Theoretisch bleibt derselbe bestehen, aber er liegt wiederum oberhalb der derivirten Oberfläche der Querfalte, und besitzt somit eine Menge freieEnergie, welche nicht die geringste ist, welche bei dieser Temperatur und bei diesem Volum vorkommen kann. In Fig. 22 ist von A bis B der Lauf des Faltenpunkts Q, und von C bis D der Lauf des Faltenpunkts P dargestellt, während die punktirte Linie von C bis B die Dreiphasendruckscurve angiebt[1]). Beide Theile AB und CD gehören zu Faltenpunkten der Querfalte. Nach dem was beobachtet werden kann, giebt es somit eine Reihe Zusammensetzungen, für welche kein Faltenpunkt existirt, nl. für die Werthe von x, welche zwischen dem Werth von x liegen, wobei die Punkte 1 und 3 zusammenfallen, und dem Werth von x, bei welchem die Punkte 1 und 2 sich zu trennen anfangen. Alle die zwischen gelegenen Gemenge haben

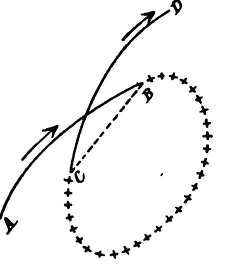


Fig. 22.

---

[1]) Vergl. Kuenen und Robson, Zeitschr. f. phys. Chem. 28, und „Eine Anomalie etc.", Versl. K. A. v. W. Amsterdam, März 1899.

wohl eine kritische Berührungspunktstemperatur, doch keine Faltenpunktstemperatur. In Wirklichkeit besitzen sie dieselbe, aber diese Faltenpunkte verstecken sich oberhalb der derivirten Oberfläche der Querfalte. In der That existirt auf der v, x-Ebene eine continuirlich verlaufende Curve als Ort der Faltenpunkte, welche die kritischen Punkte der Componenten verbindet — und ebenso eine continuirlich verlaufende Faltenpunktscurve, welche man erhält durch Ergänzung des experimentell bestimmten Theils mit der Punktreihe, durch ++++ angegeben.

Aus der Art und Weise, in welcher die Faltenpunktscurve zu einer continuirlich verlaufenden Curve ergänzt werden muss, geht hervor, dass in einem solchen Falle eine minimale und eine maximale kritische Temperatur besteht. Dieses ist für normale Körper unmöglich, und kann somit nur vorkommen, wenn wenigstens einer der Körper anormal ist — in unserem Falle Alkohol. Die Meinung, dass — da der Anschluss der Faltenpunktscurve an die Curve $RT = \frac{8}{27}\frac{a_x}{b_x}$ nur in speziellen Fällen besteht — die hier bestehende grosse Abweichung einer anderen Ursache als der Anormalität eines der Körper zugeschrieben werden muss, fällt hinweg, wenn man bedenkt, dass dieser Anschluss fast vollkommen ist gerade in der Nähe des Minimums oder Maximums.

Aus diesem unter b) beschriebenen Fall ergiebt sich, dass die Complication in der Längsfalte nicht durch eine zweite, ganz unterschiedene Falte veranlasst ist — und dass es somit nicht anlässig ist, hier von einer Längsfalte zu reden. Dieser Ausdruck soll reservirt bleiben für eine Falte, von welcher die Faltenpunkte einen Ort bilden, verschieden von der Curve, welche die beiden kritischen Punkte verbindet.

c) Es bleibt noch ein Fall der Erörterung übrig, welcher in der That viel vorkommt, weil er alle wirklich nicht-mischbaren Flüssigkeiten umfasst, d. h. Flüssigkeiten, welche bei allen Temperaturen unmischbar sind, von der niedrigsten ab bis oberhalb der kritischen Temperatur von einem der Componenten. Als Beispiele können dienen Wasser und Aethan, Wasser und SO_2, und nach Kuenen und Robson's Beobachtung, Aethan und Methylalkohol, und viele andere Beispiele. Nach einer von mir gemachten

Bemerkung in „Eine Anomalie im Verlauf der Faltenpunktslinie etc.“ wären dies Gemische, wobei, wenn einer der Componenten normal und der andere anormal ist, die Dampfmoleciüle des anormalen Körpers kleiner sind als die des normalen Körpers. Beobachtungen, welche uns in den Stand setzen würden, diesen Fall mit Gewissheit zu classifiziren, fehlen völlig. Wenn ich es dennoch wage, die Metamorphose der Falten bei Temperaturerhöhung vorauszusagen, so habe ich dabei keine andere Stütze, als einige Regeln über den Einfluss der Temperatur auf Falten im Allgemeinen, wobei es oft die Frage ist, in wie fern solche Regeln auch ohne Abänderung auf anormale Körper dürfen übertragen werden. Ich nehme an, dass in solchen Fällen eine wirkliche Längsfalte vorhanden ist. Im Falle a) ist vorausgesetzt, dass der Faltenpunkt dieser Falte sich auf dem Flüssigkeitszweig der Querfalte schon bei Temperaturen zeigte, viel niedriger als die kritischen Temperaturen der Componenten. Im Falle c) muss angenommen werden, dass die Mischungstemperatur, falls diese existire, höher wäre als die niedrigste kritische Temperatur der Componenten. In Fig. 23 bezeichnen 1 und 2 die Flüssigkeitsphasen des Dreiphasendreiecks und 3 die Dampfphase, während die Temperatur höher gedacht wird als die kritische des zweiten Componenten. Die Längsfalte, von welcher die Binodalcurve durch die Punkte 1 und 2 geht, hat die gewöhnliche Eigenschaft, dass sie nach der Seite der kleinen Volumen weiter auseinander weicht. Bei weiterer Temperaturerhöhung fallen nicht die Punkte 1 und 2, sondern 2 und 3 zusammen. Folglich, wenn wir den Fall von Wasser und Aether nehmen (Aether der zweite Component), so wird bei einer Temperatur, nur sehr wenig höher als die kritische von Aether, die Dampfphase mit derjenigen Flüssigkeitsphase identisch werden, welche fast ganz aus Aether besteht. Dieses ist eine Thatsache, von welcher ich mich schon vor vielen Jahren durch nicht veröffentlichte Beobachtungen von Dr. P. C. Kaz überzeugt hatte, und welches kürzlich auch von Kuenen und Robson beobachtet ist: im Augenblicke, dass 2 und 3 zusammenfallen, vereinigt sich die Binodalcurve des Dampfzweiges

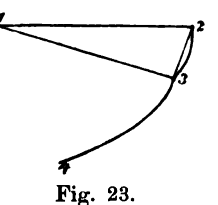


Fig. 23.

der Querfalte mit dem rechtsgelegenen Zweig der Längsfalte zu einer einzigen Binodalcurve, welche im Punkte 2, 3 keine Discontinuität zeigt; gleichfalls die zwei Binodalcurven, welche durch den Punkt 1 gehen — und der Dreiphasendruck ist zu einem Ende gekommen. Nehmen wir von der Längsfalte an, dass dieselbe an der Seite sogar der kleinsten Volumen eine ungeschlossene Falte ist, so ist bei einiger Temperaturerhöhung von einem Faltenpunkte nicht mehr die Rede. Nicht, dass dieser nicht existirt, aber er ist versteckt oberhalb der derivirten Oberfläche, welches einentheils die Querfalte bedeckt, und anderentheils die Längsfalte. Nimmt man dagegen an, dass die Längsfalte unweit der Grenzvolumen geschlossen ist, dann giebt es wohl einen Faltenpunkt, aber dieser gehört alsdann zu der Längsfalte und giebt, wie im Fall a) gezeigt ist, einen völlig verschiedenen Ort, welcher die Frage: „Wo bleibt der Faltenpunkt der Querfalte“ nicht beantwortet. Und nun kommt mir als einzig mögliche Annahme diese vor, dass der Faltenpunkt der Querfalte verborgen bleibt, bis er in den kritischen Punkt des anderen Componenten gekommen ist — und dass bei dieser Temperatur die soeben beschriebene Falte sich erst schliesst, um sodann als Faltenpunkt der Längsfalte anzufangen, und bei erhöhter Temperatur nach stets kleineren Volumen zu wandern — und zu verschwinden, entweder beim Grenzvolum, oder bei der Begegnung mit dem anderen Faltenpunkte der Längsfalte.

Vergleicht man das Verhalten von Gemischen anormaler Körper mit dem von normalen Körpern, dann erregt die viel grössere Complicirtheit der Erscheinungen die Aufmerksamkeit. Bei normalen Körpern kommt es nicht, oder nur ausnahmsweise vor, dass auf der ψ-Fläche, wo sie durch die derivirte Oberfläche bedeckt ist, noch andere Binodalcurven existiren, welche wiederum eine andere derivirte Oberfläche liefern könnten — welche sich jedoch nicht zeigen kann, weil nur die niedrigst gelegenen Punkte vollkommene Stabilität besitzen. Diese mehrfachen derivirten Oberflächen oberhalb einander erscheint mir gerade das Kennzeichen, wodurch Gemische anormaler Körper sich von Gemischen normaler Körper unterscheiden. Und es drängt sich dann die Frage hervor, ob man sich vielleicht nicht schon, unabhängig von aller Berechnung, von

dieser Thatsache Rechenschaft geben kann. In einigen Fällen erscheint es mir möglich, Ursachen zu finden, welche dieses Verhalten erwarten lassen. Denken wir uns ein Gemenge eines normalen Körpers mit einem anormalen Körper, z. B. Aether und Wasser, oder Aethan mit einem Alkohol. Die ψ-Fläche an der Seite des normalen Körpers wird alsdann eine Gestalt haben, als wären beide Körper normale. Das äusserst verdünnte Wasser oder Alkohol wird wohl in gewöhnlichen Molecülen gespaltet sein — denjenigen dieser Körper in Dampfgestalt gleich. An jener Seite sind die kritischen Erscheinungen somit fast normale. Hat man eine Temperatur etwas über die kritische Temperatur des normalen Körpers, so hat die Binodalcurve an dieser Seite einen fast normalen Verlauf, und lässt man an dieser Seite eine Berührungsebene über die ψ-Fläche abrollen, so bewegt sie sich über einen gewissen Theil, ohne gegen einen anderen Theil der Oberfläche zu stossen — und bliebe die ψ-Fläche auch an der anderen Seite (der des anormalen Componenten) die gewöhnliche Gestalt beibehalten, so würde die Ebene fortwährend fortrollen können. Nun ist jedoch die andere Seite modificirt — und zwar derart, dass der Werth von ψ durch das Zusammenfallen der Molecüle zu grösseren Complexen stark abgenommen ist. Die Folge davon ist nun, dass in einer gewissen Lage die Berührungsebene sich nicht weiter fortbewegen kann, ohne an der anderen Seite aufs Neue einen Berührungspunkt mit der Oberfläche gemeinsam zu erhalten. Der jetzt bedeckte Theil der ψ-Fläche würde somit in normalen Fällen vollkommene Stabilität besitzen, aber diese Zustände zeigen sich nicht, da diejenige, in welche der anormale Körper complexe Molecüle bilden kann, noch grössere Stabilität besitzen. Die Zustände an den Seiten sind dann bevorzugt über die der Mitte, und dieses offenbart sich durch beschränkte Mischbarkeit.

Durch alledem wird die Aufgabe, der Theorie auferlegt, sehr erschwert. Es ist nicht mehr genügend zu zeigen, dass ein Zustand stabil ist — es ist sogar nicht mehr genügend zu zeigen, dass ein Zustand durch einen Punkt auf der Binodalcurve oder sogar durch einen Punkt ausserhalb derselben angegeben wird — es muss überdies gezeigt werden, dass noch nicht eine andere Binodalcure existirt, zwischen welcher der

Punkt liegt. Dazu kommt die Unmöglichkeit, den Werth von ψ zu berechnen, so lange nicht bekannt ist, worin eigentlich die Ursache der Anormalität eines Körpers besteht. Die Annahme der gewöhnlichen Dissociations- oder Associationstheorie, dass zwei Molecüle sich zu einem vereinigen können, würde angenommen werden können — aber Versuche in dieser Richtung von mir unternommen, haben bis jetzt keinen genügenden Erfolg gehabt, um an dieser Stelle erwähnt zu werden.





CANCELLED
JUN - 3 1988
CANCELLED
JUN 2 9 1988
CANCELLED
MAY - 5 1989